



COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE
ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES

**PHYSICO-CHIMIE ET MODÉLISATION
DU FRITTAGE DES COMBUSTIBLES D'OXYDES D'ACTINIDES**

par
Jacques LÉCHELLE

CEA CADARACHE
DIRECTION DE L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE
DÉPARTEMENT D'ÉTUDES DES COMBUSTIBLES
SERVICE PLUTONIUM URANIUM ET
ACTINIDES MINEURS

DIRECTION DE L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE

2014

DIRECTION DES SYSTÈMES
D'INFORMATION

CEA / SACLAY 91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX FRANCE



**RAPPORT
CEA-R-6379**

RAPPORT CEA-R-6379 – Jacques LÉCHELLE

«Physico-chimie et modélisation du frittage des combustibles d'oxydes d'actinides»

Résumé - Ce document synthétise les travaux que j'ai menés ou auxquels j'ai contribué en tant que support numérique entre 1996 et 2012 au Service Plutonium Uranium et Actinides mineurs du CEA Cadarache. Ces travaux sont essentiellement orientés vers l'étude et la modélisation du frittage du combustible nucléaire qui servent de fil conducteur au mémoire. La modélisation du frittage a été abordée à une échelle sub-granulaire afin d'une part de prendre en compte les spécificités physico-chimiques des oxydes d'actinides qui constituent le matériau et d'autre part de pouvoir combiner les divers phénomènes de transport à l'origine du frittage. Le modèle se limite actuellement au cas d'une composition chimique constante à l'échelle sub-granulaire, sans échanges avec la phase gaz. Son extension à une composition variable est prévue. Des travaux sont en cours vers une simulation à l'échelle d'un volume représentatif de la pastille. Des moyens de validation à l'échelle de la pastille (Diffusion de Neutrons aux Petits angles), à l'échelle des granulés de poudre (microtomographie X Haute Résolution) ont été testés sur l'oxyde (U,Pu)O₂; d'autres sont en cours d'étude à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule à l'échelle du grain monocristallin sur CeO₂ (Microscopie Electronique à Balayage Environnemental). L'homogénéité requise pour la microstructure du combustible a amené à étudier expérimentalement le mode d'action de certains adjuvants de frittage tels que Cr₂O₃. L'ensemble des travaux permet d'améliorer la compréhension que l'on peut avoir du frittage et, de là, à pouvoir en assurer une meilleure maîtrise.

Mots clés : frittage, actinides, modèle, échelle sub-granulaire, élasticité 3D, transport de matière, diffusion aux joints de grains, diffusion en surface, diffusion en volume, méthode des éléments finis, méthode des volumes finis, évolution du maillage.

2014 – Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives – France

RAPPORT CEA-R-6379 – Jacques LÉCHELLE

« Physical chemistry and modelling of the sintering of actinide oxides »

Abstract - This report gives a synthesis of the work I have carried out or to which I have numerically contributed to from 1996 up to 2012 in the Department of Plutonium Uranium and minor Actinides in Cadarache CEA Center. Their main goal is the study and the modeling of the sintering process of nuclear fuels which is the unifying thread of this document. Both in order to take into account the physical and chemical features of the actinide bearing oxide material and in order to combine the different transport phenomena leading to sintering, a sub-granular scale model is under development. Extension to a varying chemical composition as well as exchanges with the gaseous phase are foreseen. A simulation on a larger scale (pellet scale) is ongoing in the framework of a PhD thesis. Validation means have been tested with (U,Pu) O₂ material on the scale of the pellet (Small Angle Neutron Diffusion), on the scale of powder granules (X-Ray High Resolution Micro-Tomography) and with CeO₂ at the 'Institut de Chimie Séparative' in Marcoule on a single crystal scale (Environmental Scanning Electron Microscope). The required microstructure homogeneity for nuclear fuels has led to a campaign of experimental studies about the role of Cr₂O₃ as a sintering aid. Whole of these studies improve our understanding of fuel sintering and hence leads to an improved mastering of this process.

Keywords: sintering, actinides, model, sub-granular scale, 3D-Elasticity, mass transport, grain boundary diffusion, surface diffusion, bulk diffusion, finite element method, finite-volume method, mesh evolution.

2014 – Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives – France

CEA Cadarache
Direction de L'Énergie Nucléaire
Département d'Études des Combustibles
Service Plutonium Uranium et Actinides Mineurs

PHYSICO-CHIMIE ET MODÉLISATION
DU FRITTAGE DES COMBUSTIBLES D'OXYDES D'ACTINIDES

par

Jacques LÉCHELLE

Physico-chimie et modélisation du frittage des combustibles d'oxydes d'actinides

Habilitation à Diriger des Recherches

présentée et soutenue publiquement le 20 décembre 2013

Aix-Marseille Université
(spécialité : mécanique, génie mécanique)

par

Jacques LÉCHELLE

Composition du jury

<i>Président :</i>	Jean-Marc HEINTZ	Professeur Université de Bordeaux I
<i>Rapporteurs :</i>	Sylvie BORDÈRE Didier BOUVARD Anne LERICHE	Chargée de Recherche - Dr - HDR ICMCB Professeur Grenoble INP Professeur Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis
<i>Examineurs :</i>	Jean-Marie GATT Pierre HALDENWANG Jacques ROGEZ	Maître de Conférences - HDR INSTN Professeur Aix-Marseille Université Directeur de Recherche - CNRS - Aix-Marseille Université

CEA Cadarache - DEN/DEC/SPUA/LMPC

Laboratoire des Microstructures et des Propriétés des Combustibles

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Je remercie le Département d'Étude des combustibles, le Service Plutonium Uranium et Actinides Mineurs et le Laboratoire d'Étude des Microstructures et des Propriétés du Combustible et leurs responsables de m'avoir encouragé et aidé à préparer cette habilitation à diriger des recherches.

Ces démarches n'auraient pas pu être envisagées si je n'avais pas été aidé et soutenu au quotidien par les collègues du laboratoire, du service et aussi du département. A chaque occasion, j'ai pu bénéficier d'idées et d'aide de la part de ces collègues pour réaliser des expériences pas gagnées d'avance, et ce, dans les meilleures conditions.

Je remercie aussi Robert Boyer du Centre de Mathématiques et d'Informatique de Marseille de son aide ininterrompue depuis 1997 dans la modélisation du frittage du point de vue mécanique, mathématique et numérique. Je remercie Kacem Saikouk de son aide sur les aspects numériques et ceux de la mise en œuvre informatique du modèle.

Je remercie Marie-Hélène Mathon du Laboratoire Léon Brillouin pour son aide quasiment inconditionnelle pour les essais de diffusion de neutrons aux petits angles et pour le temps qu'elle a pu m'accorder.

Je remercie également Christophe Valot, Méryl Brothier et Philippe Sornay pour leurs conseils et leur aide précieuse pour la préparation de la présentation orale.

Je remercie mon "tuteur" Pierre Haldenwang qui m'a soutenu dans la démarche auprès de l'Université de Marseille, avec l'aide de Géraldine Callier qui en maîtrise les rouages administratifs.

Je remercie Sylvie Bordère, Anne Leriche, et Didier Bouvard d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie Jean-Marc Heintz, Jacques Rogez et Jean-Marie Gatt, qui ont accepté de participer au jury.

Je remercie Sylvie Thabet pour l'organisation de ma soutenance.

Je remercie ma famille et mes amis de m'avoir soutenu et supporté, dans tous les sens du terme, et d'avoir été patients tout au long de ma préparation de HDR.

*À mes Parents,
à Florence,
à François.*

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------	---

Partie I Description classique du frittage en phase solide

Introduction - le frittage en phase solide	5
--	---

Chapitre 1	
Phénomènes de transport lors du frittage en phase solide	9

1.1	Diffusion en surface	9
1.1.1	Définition	9
1.1.2	Ordre de grandeur	10
1.2	Diffusion aux joints de grains	11
1.2.1	Définition - le joint de grain	11
1.2.2	Ordre de grandeur	12
1.3	Diffusion en volume	13
1.4	Évaporation/condensation	14
1.5	Conclusion	15

Chapitre 2	
Conséquences microstructurales des phénomènes de transport	17

2.1	Les différents stades du frittage	17
2.2	Lois du premier stade du frittage	17
2.2.1	Loi d'évolution des cous en l'absence de retrait	18
2.2.2	Loi d'évolution des cous avec retrait	19
2.3	Lois du second stade du frittage	19
2.3.1	Diffusion en volume	19
2.3.2	Diffusion aux joints de grains	20
2.3.3	Lois de densification	20

2.4	Lois du troisième stade du frittage	20
2.5	Limites des modèles classiques	21
2.6	Conclusion	21
Chapitre 3		
Maîtrise de la microstructure - Cartes de microstructure		23
3.1	Définition	23
3.2	Exemple d'utilisation	24
3.3	Conclusion	25
Chapitre 4		
Le frittage à l'échelle des milieux continus		
4.1	Notion de contrainte de frittage	27
4.2	Cas d'un matériau biphasé - contrainte différentielle	27
4.3	Conclusion	30
Chapitre 5		
Conclusion		

Partie II Les spécificités des oxydes d'actinides

Chapitre 1		
Le caractère radioactif		
1.1	La décroissance des isotopes des éléments majoritaires U et Pu	37
1.1.1	Vecteur isotopique typique du combustible vierge	37
1.1.2	Isotopes de U dans les combustibles	38
1.1.3	Isotopes de Pu dans les combustibles	38
1.2	La décroissance des isotopes des actinides mineurs Am, Np et Cm	39
1.3	La thermodynamique pour les isotopes radioactifs	39
1.3.1	Les fonctions d'état	39
1.3.2	1 ^{er} principe de la thermodynamique	40
1.3.3	2 nd principe de la thermodynamique	40
1.3.4	3 ^{eme} principe de la thermodynamique	41
1.3.5	Conclusion	42
Chapitre 2		
Propriétés chimiques des oxydes d'actinide		

2.1	Variations de comportement des électrons de valence dans la série des actinides	43
2.2	Écarts à la stoechiométrie	44
2.3	Voisinage de la stoechiométrie - défauts ponctuels	45
2.3.1	Équations de diffusion chimique pour les oxydes	46
2.3.2	Simulation de l'interdiffusion lors du frittage	47

Chapitre 3

Spécificités liées à la cristallographie du matériau

3.1	Structure cristalline	49
3.2	Symétrie des propriétés élastiques	49
3.3	Symétrie des coefficients de diffusion	50
3.4	Symétrie de la tension de surface	50
3.5	Le facettage des grains	50
3.6	Conséquences sur les équations de conservation - spécificité des cristaux ioniques et de la symétrie cubique	52

Chapitre 4

Conclusion

Partie III Modèle développé à l'échelle sub-granulaire

Chapitre 1

Cas d'une composition chimique constante

1.1	Choix du modèle	59
1.2	Hypothèses du modèle	61
1.3	Effets de la courbure de surface	62
1.3.1	Calcul numérique de la courbure	62
1.3.2	Effet mécanique de la tension de surface	62
1.3.3	Conditions aux limites de type Neumann	63
1.3.4	Conditions algébriques	63
1.3.5	Résolution numérique du problème	65
1.3.6	Comportement élastique	65
1.4	Potentiel chimique généralisé	69
1.5	Évolution des interfaces entre sous-domaines	70
1.5.1	Modélisation des flux	70
1.5.2	Évolution des interfaces grain/gaz	70
1.5.3	Évolution des joints de grains	71

1.5.4	Calcul de la vitesse d'interface	72
1.5.5	Problème de la conservation de la matière	73
1.5.6	Problème de l'évolution de l'angle dièdre	74
1.5.7	Qualité du maillage de surface	76
1.6	Choix du pas de temps	76
1.7	Conclusion	77
Chapitre 2		
Résultats du modèle - composition constante		
2.1	Rayons de courbure principaux	81
2.2	Champ de déplacement	82
2.3	Évolution de la taille du cou en fonction du temps	82
2.3.1	Diffusion en surface et aux joints de grains	83
2.3.2	Diffusion en volume	84
2.4	Conclusion	86
Chapitre 3		
Composition chimique variable - interdiffusion		
3.1	Spécificités du combustible $(U, Pu)O_2$	87
3.2	Interdiffusion et modèle à l'échelle sub-granulaire	87
3.3	Études visant à rendre le $(U, Pu)O_2$ plus homogène	88
Chapitre 4		
Conclusion		

Partie IV Acquisition des paramètres d'entrée du modèle à l'échelle sub-granulaire

Chapitre 1	
Tension de surface	

Chapitre 2	
Constantes élastiques isothermes	

Chapitre 3	
Coefficients de diffusion	

3.1	Diffusion en volume	101
-----	---------------------	-----

Chapitre 4
Conclusion

Partie V Étude de moyens de validation expérimentale

Chapitre 1
Moyens de validation à l'échelle sub-granulaire

1.1	μ -XANES et μ -tomographie	107
1.2	MEB environnemental	111
1.3	Autres pistes	112

Chapitre 2
Moyens de validation à l'échelle des milieux continus

2.1	Interface grain/gaz - aire et courbure moyenne	113
2.1.1	Les microscopies optique et électronique à balayage	113
2.1.2	La diffusion de neutrons aux petits angles	114
2.2	Texture 3D	118
2.3	Autres techniques	120

Chapitre 3
Conclusion

Conclusion - perspectives	123
----------------------------------	------------

Annexes	125
----------------	------------

Annexe A
Liste des publications

A.1	Liste des publications	125
A.2	Participation à colloques, congrès	127

Annexe B
Brevets

Annexe C
Encadrement - jury de thèses d'Université

Annexe D

Enseignement - Animation Scientifique

D.1 Enseignement	137
D.2 Animation Scientifique	137

Annexe E

Rapport de soutenance de thèse

Annexe F

Sélection de trois articles représentatifs de l'étude

F.1 Écriture du modèle initial - discrétisation associée	145
F.2 Étude de moyens expérimentaux de validation du modèle	151
F.3 Acquisition de données de base pour le modèle	157

Annexe G

Schémas de décroissance radioactive des isotopes de U, Pu et Am

Index	209
Bibliographie	211

Introduction générale

Le combustible nucléaire est fabriqué, en France, par métallurgie des poudres, avec, parmi les étapes clés du procédé, une étape dite de frittage. Elle consiste en la consolidation d'une pastille de poudre sous l'effet de la chaleur en dessous de la température de fusion de ses constituants. La présente étude vise à apporter des outils de compréhension du rôle des phénomènes physico-chimiques qui ont lieu durant le frittage du combustible à base de UO_2 et de PuO_2 en vue de pouvoir agir sur cette étape de fabrication que ce soit par un choix approprié d'additifs, de mode d'introduction, d'atmosphère, de cycle thermique voire de morphologie ou de distribution de taille d'agglomérats de poudre. Elle correspond au travail effectué de 1996 à 2012 au CEA de Cadarache à la Direction de l'Énergie Nucléaire au Département d'Étude des Combustibles, Service Plutonium Uranium et Actinides Mineurs, Laboratoire des Microstructures et Propriétés des Combustibles.

Le document est découpé en cinq parties et plusieurs annexes :

- Une description classique du frittage est donnée à l'échelle sub-granulaire, avec les phénomènes qui interviennent à l'échelle atomique (diffusion en surface, aux joints de grains, en volume, évaporation/condensation) et leurs conséquences à l'échelle micrométrique : grossissement des grains, élimination des macro et méso porosités, ainsi qu'à l'échelle de la pastille : retrait, élimination de la porosité ouverte, élimination d'une partie de la porosité fermée.

- Une analyse est faite des spécificités des matériaux mis en jeu. Les oxydes d'actinides présentent un caractère radioactif avec des conséquences sur la mise en œuvre de la thermodynamique. Leurs électrons de valence 6d/5f présentent une variation du caractère ionique le long de la série des actinides. Ces oxydes sont ainsi sensibles à la pression partielle d'oxygène et sont non-stœchiométriques. La structure cristalline dans laquelle ils s'organisent a des conséquences sur la symétrie des propriétés (élastiques, diffusionnelles, de tension de surface) qui se reflète dans le facettage des grains d'oxyde lors de leur croissance, ainsi que sur la prise en compte mathématique de la conservation de la matière lors des phénomènes de diffusion (conservation des sites par unité de masse ou de volume de matériau suivant que le matériau soit ou pas considéré comme compressible).

- Les deux aspects précédents ayant été pris en considération, un modèle numérique, à l'échelle sub-granulaire, de l'évolution de quelques grains au contact a été développé. Les variations de rayon de courbure le long de la surface des grains induit un champ de contraintes dans le grain qui va engendrer des variations locales de potentiel chimique, puis des flux de matière. Ces flux vont déformer les surfaces des grains (surfaces libres et joints de grains) et modifier leur volume. Ce modèle est illustré dans le cas de deux grains et a été testé pour ce cas de figure avec des grains de même taille ou de taille différente et une composition chimique constante.

- Les moyens d'acquisition des données utilisées par le modèle, essentiellement les coefficients de diffusion, ont été étudiés et mis en œuvre par d'autres équipes du laboratoire pour un nombre restreint de conditions thermodynamiques. Une des spécificités de ces matériaux étant leurs faibles coefficients de diffusion, une méthode numérique spécifique a été développée et appliquée

pour le dépouillement de profils d'interdiffusion. Afin de pouvoir ajuster leur valeur par le biais d'additifs ou en contrôlant l'atmosphère de frittage, un dispositif de mesure de la conductivité électrique nucléarisable a été développé, et des simulations numériques ont permis d'adapter l'interprétation de la technique de mesure à la géométrie de la pastille et à celle des électrodes. Cet outil permettra de déterminer la nature des porteurs de charge, ainsi que leur concentration et, éventuellement, à terme, de relier les coefficients d'interdiffusion aux concentrations en défauts ponctuels.

- Enfin, la dernière partie de ce document vise à définir les moyens nécessaires à la validation du modèle à l'échelle sub-granulaire. C'est, notamment, la tomographie haute résolution, qui, grâce à l'énergie des X des sources synchrotrons, peuvent traverser jusqu'à $200\mu m$ de UO_2 prélevés sur un matériau fritté à différents stades du frittage pour cartographier en 3D la porosité en mode transmission ou le réseau de joints de grains en contraste de phase. C'est aussi la microscopie électronique à balayage environnementale en 2D qui permet de suivre l'évolution de la surface extérieure de deux grains au contact (observation dans le plan de focalisation du MEB). Pour des échelles macroscopiques de modèles de frittage, la diffusion de neutrons aux petits angles permet de traverser une pastille centimétrique de ces matériaux en renseignant de manière non destructive sur l'aire totale de l'interface grain/gaz ainsi que sur les rayons de courbure des pores lorsque ces derniers sont nanométriques.

Les annexes présentent la liste des publications et des brevets, les thèses et stages encadrés, les activités d'enseignement et d'animation scientifique, trois articles représentatifs de l'étude, le rapport de soutenance de thèse et les diagrammes de décroissance radioactive des isotopes de U, Pu et Am.

Première partie

Description classique du frittage en phase solide

Introduction - le frittage en phase solide

Le frittage en phase solide est la densification d'un matériau initialement pulvérulent sous l'effet de la chaleur à une température inférieure à celle de son point de fusion. On se limite ici, plus particulièrement, au cas où le matériau est cristallisé, ce qui est le cas des oxydes d'uranium et de plutonium.

La vision des chimistes

Pour les matériaux considérés, dans les conditions de température et de pression d'usage, l'ensemble des ions les constituant, à leur position d'équilibre dans le cristal, sont plus stables que les atomes correspondants à l'infini les uns des autres (l'énergie libre de l'ensemble est plus faible). Les ions de surface ne profitent pas de ce gain de stabilité car il leur manque des ions voisins. La différence d'énergie libre entre le solide de dimensions finies isolé et le même solide considéré à l'intérieur d'un milieu infini constitué de ce même matériau, rapportée à la surface du solide est l'énergie de surface. Les ions en surface, selon la courbure de la surface (en marches d'escalier à l'échelle des ions vont être dans des environnements différents et avoir un potentiel chimique variable le long de cette surface. Ils vont alors diffuser pour uniformiser le potentiel chimique.

La vision des mécaniciens

Tout se passe comme si le solide, de petites dimensions, considéré comme un milieu continu était recouvert d'une membrane. Cette dernière met en compression le solide là où la surface est convexe et en tension les zones concaves. Si l'on coupe sur une petite longueur cette membrane, les bords de la coupure vont s'écarter du fait de la force exercée par le reste de la membrane sur la coupure. Cette force sera tangente à la surface et perpendiculaire à la coupure. La tension de surface est alors la norme de cette force rapportée à l'unité de longueur de coupure. L'énergie libre emmagasinée dans le solide du fait de ces contraintes locales en surface va induire des variations de potentiel chimique généralisé que la diffusion va tendre à faire disparaître.

La vision pour la modélisation : thermodynamique linéaire des processus irréversibles

Autant la vision de la chimie du matériau permet la compréhension des phénomènes, autant elle est inadaptée à la modélisation de l'évolution de la taille de grain et de l'élimination de la porosité du fait de son échelle trop petite. La vision mécanicienne du matériau permet de traiter un grain comme un milieu continu et est plus adaptée. Elle induit, cependant, des limitations ou des difficultés. La première limitation est que le tout début d'un contact entre deux grains qui ne l'étaient pas préalablement au frittage ne peut pas être traité simplement : le contact ponctuel sera difficile à gérer numériquement. Un autre aspect est que la notion de joint de grains est liée à l'organisation cristalline qui n'existe pas explicitement en mécanique des milieux continus. On donne alors aux grains, à l'instant initial, chacun une orientation qu'ils gardent tant qu'ils existent (i.e. tant qu'ils n'ont pas été consommés par la diffusion de leur matière constitutive vers les grains adjacents). La matière qui se dépose sur un grain du fait des flux de diffusion va se déposer sur le grain en s'alignant sur les positions cristallines des atomes voisins déjà présents (épitaxie). Le système étudié étant hors équilibre, les processus diffusionnels sont pris en compte et décrits par la thermodynamique linéaire des processus irréversibles.

Phénomènes de transport lors du frittage en phase solide

En fonction de la température (et éventuellement pour les oxydes, dans une moindre mesure, de la pression partielle d'oxygène) la diffusion peut ne pas être le seul moyen de transport permettant d'uniformiser le potentiel chimique, en effet, le transport de matière peut aussi se produire via les phénomènes d'évaporation/condensation.

Cette diffusion est thermiquement activée et très lente dans les dioxydes d'actinides. Sur des durées aussi limitées que celles mises en jeu dans le frittage (seulement quelques heures pour un frittage classique de $(U, Pu)O_2$), elle ne peut intervenir de façon notable qu'à haute température (au delà d'environ $1200^\circ C$). En dessous de cette température l'évaporation/condensation (que l'on devrait plutôt appeler sublimation/condensation) permet, via la phase gazeuse, de transporter les ions sous forme moléculaire des zones en compression pour les déposer dans les zones en traction, en constituant de nouvelles mailles cristallines en lissant la surface. Ce phénomène nécessite que la pression partielle des espèces en phase gaz soit non négligeable et intervient, typiquement, entre $800^\circ C$ et $1200^\circ C$. En dessous de $800^\circ C$ les pressions partielles d'espèces contenant les éléments constitutifs du solide est négligeable, au dessus de $1200^\circ C$ l'aire de l'interface solide/gaz devient plus petite ce qui diminue les échanges entre phases solide et gazeuse, et la fermeture de la porosité limite la distance sur laquelle le transport en phase gaz peut avoir lieu. La phase du cycle thermique de frittage dans laquelle il intervient est très limitée dans le temps pour le frittage standard du combustible au laboratoire, comme le montre la figure 1.1 (2h40' pour une durée totale, au dessus de la température de $800^\circ C$, de 16h), mais pourrait ne pas l'être pour d'autres cycles thermiques.

On traite, par la suite, des seuls phénomènes de diffusion à l'état solide.

1.1 Diffusion en surface

1.1.1 Définition

En microscopie tunnel à balayage, on peut observer des terrasses d'autant plus larges que la surface se rapproche d'un plan cristallographique de haute symétrie, séparées par des marches de hauteur atomique. Elles ne suivent elles-mêmes pas une direction cristallographique et présentent des crans. On observe, sur ces terrasses, des lacunes qui permettent de voir la terrasse sous-jacente appelées ad-lacunes ainsi que des atomes isolés positionnés sur ces terrasses, appelés ad-atomes.

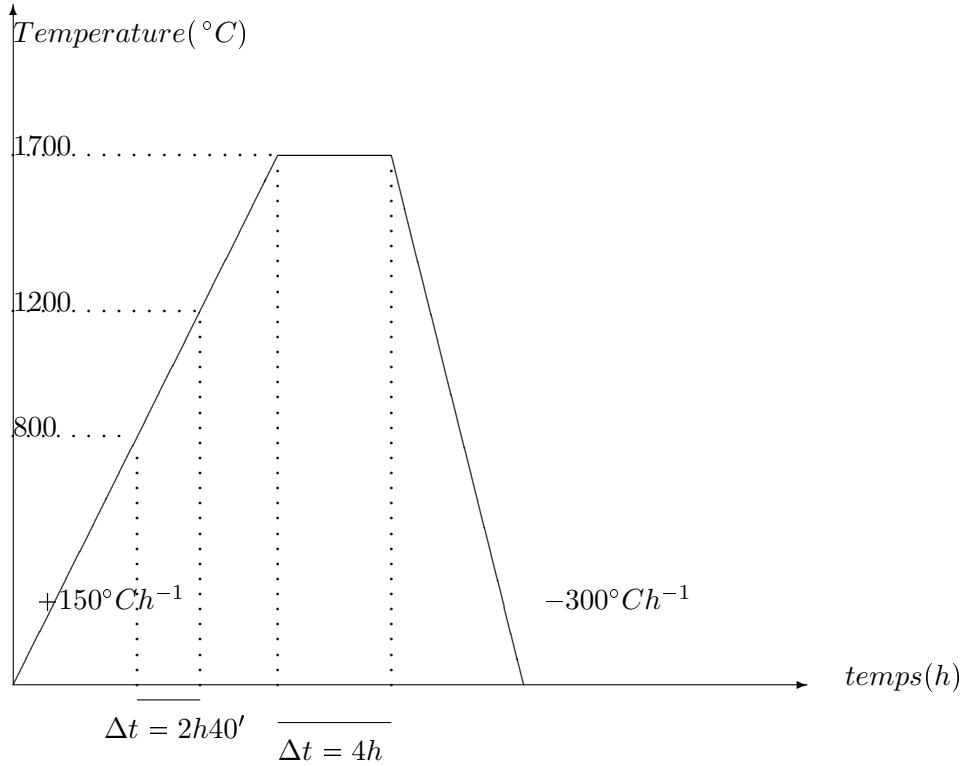


FIGURE 1.1 – cycle thermique typique d'un frittage de $(U, Pu)O_2$ au laboratoire

On peut définir le coefficient de diffusion D_S d'un ad-atome à partir du carré de la distance moyenne qu'il parcourt sur une durée t , la moyenne étant obtenue en choisissant des instants initiaux différents t' . Soit $\vec{r}(t)$ sa position à l'instant t , d la dimension de l'espace dans laquelle la diffusion a lieu (ici $d = 2$) :

$$\langle [\vec{r}(t' + t) - \vec{r}(t')]^2 \rangle = 2dD_S t \quad (1.1)$$

D_S peut être mesuré en déposant une mono-couche de traceur sur une moitié de surface et en mesurant son étalement après diffusion. De même, on peut définir un coefficient de diffusion en surface pour une ad-lacune. Celui-ci est noté Λ_S . On montre, [JV1995], que le coefficient de diffusion de la loi de Fick (flux causés par des gradients de potentiel chimique et non pas des gradients de concentration) en surface \tilde{D}_S est relié aux coefficients précédents par :

$$\tilde{D}_S = \Lambda_S \sigma + D_S \rho \quad (1.2)$$

où σ et ρ désignent respectivement les concentrations en ad-lacunes et ad-atomes. On voit que ce coefficient va dépendre, a priori, de l'orientation de la surface.

1.1.2 Ordre de grandeur

Henney [JH1968] a étudié la diffusion en surface de U sur UO_2 à haute température de manière indirecte à partir de la vitesse de déplacement d'un joint de grains mesurée par interférométrie optique ainsi que d'un modèle de type Mullins [WM1957] de déplacement du joint de grain. L'étude de Zhou et Olander de 1983 [SYZ1983] est la plus récente trouvée dans la littérature pour déterminer un coefficient de diffusion en surface pour UO_2 , elle a été menée en

utilisant l'isotope ^{234}U . La figure 1.2 montre que le coefficient de diffusion en surface de U vaut $0,1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 1700°C tandis qu'il est proche de $1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 2100°C .

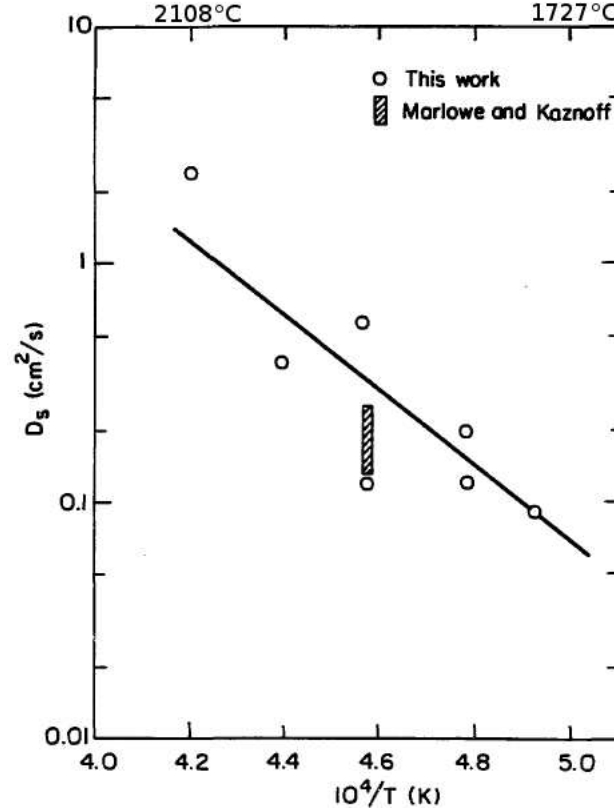


FIGURE 1.2 – Coefficient de diffusion en surface de U sur UO_2

Les valeurs du coefficient de diffusion de O^{2-} qui diffuse bien plus rapidement que U^{n+} et qui n'est pas limitant dans la cinétique du frittage ne sont pas discutées.

1.2 Diffusion aux joints de grains

1.2.1 Définition - le joint de grain

Le joint de grain est une zone d'accommodation des deux réseaux cristallographiques des grains qu'il sépare. La description de la structure cristallographique des joints de grains dans le cas des métaux, leur nomenclature et l'étude de leurs propriétés date du début de la microscopie électronique [MB1975]. Les simulations récentes ont aussi fait progresser la connaissance des joints de grains des céramiques (la figure 1.3 montre l'agencement des ions de part et d'autre d'un joint de grain de UO_2 pour lequel des coefficients de diffusion ont été calculés).

On donne, à titre d'exemple, en figure 1.4, l'énergie de joint de grain calculée pour l'aluminium lorsqu'on fait varier l'angle de rotation autour d'un axe $[011]$. Sur cet exemple, parmi les joints de forte désorientation, les macles (111) et (113) présentent des minima d'énergie très marqués, même à haute température, alors que la macle (112), de faible indice elle aussi, se comporte comme un joint quelconque. On voit que l'énergie et les propriétés des joints de grains varient

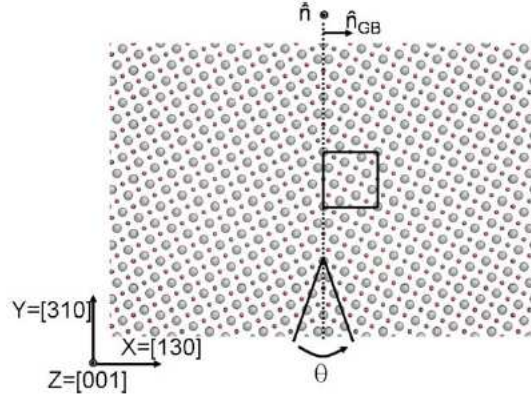


FIGURE 1.3 – Projection selon la direction de tilt $[001]$ d'un joint de grain symétrique $(310)/[001]\Sigma_5$ pour UO_2 . L'interface est en pointillés. Les grosses sphères représentent les ions uranium, les petites les ions oxydes [EVA2009].

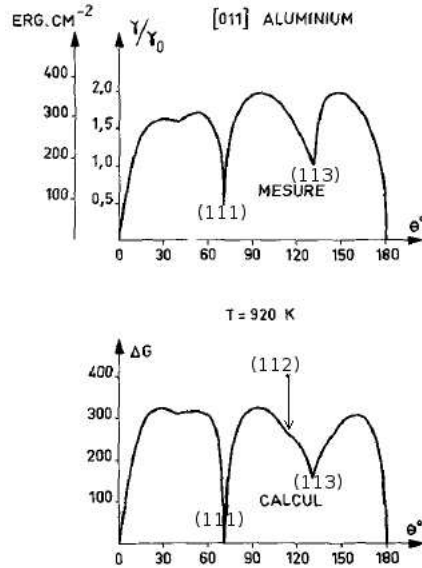


FIGURE 1.4 – Comparaison des énergies calculées et mesurées, dans le cas des joints de flexion d'axe $\langle 110 \rangle$, dans l'aluminium d'après [MB1975]

fortement avec la désorientation entre les deux sous-réseaux.

1.2.2 Ordre de grandeur

Les ions qui diffusent aux joints de grains sont freinés par les réseaux cristallins des deux grains de part et d'autre du joint. Cette diffusion, plus lente que la diffusion en surface est souvent étudiée à haute température. Yajima [SY1966] a étudié la diffusion en volume et aux joints de grains des ions uranium dans UO_2 polycristallin dans l'intervalle de température $1900-2150^\circ C$ en utilisant comme traceur l'isotope ^{237}U et la méthode de sectionnement. La courbe de pénétration était constituée de deux parties. Dans la première partie, proche de la surface, la diffusion en volume et la diffusion aux joints de grains contribuent toutes deux à la pénétration des ions uranium diffusants. Dans la seconde partie, qui correspond à une profondeur de pénétration plus

grande, la diffusion intergranulaire devient prépondérante et la diffusion en volume est négligeable comparée à la première. Les données expérimentales sont analysées à l'aide d'un modèle de source instantanée. D'autre part, en appelant a la demi-largeur du joint de grain, le produit $D' \cdot 2a$, où D' est le coefficient de diffusion aux joints de grains, suit une loi de variation avec la température $D' \cdot 2a = 5,19 \cdot 10^{-9} e^{-\frac{47200}{RT}} \text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$. Pour un joint de grain d'une épaisseur de 10 \AA on obtient $D' = 0,474 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ à 2100°C .

Là encore, la simulation à partir de la dynamique moléculaire permet de calculer avec une bonne précision les valeurs des coefficients de diffusion de U aussi bien que de O aux joints de grains de UO_2 en fonction de la température (de 300 K à 2100 K dans l'étude citée). Vincent-Aublant et al. [EVA2009] ont ainsi étudié deux joints de grains particuliers : Σ_5 et Σ_{41} . Ils ont montré que l'autodiffusion en volume de U et de O est augmentée de plusieurs ordres de grandeurs par rapport au volume du grain et ce sur quelques nanomètres de distance du joint. Les mécanismes de saut ont été identifiés pour le joint Σ_{41} dans toutes les directions et il a été montré que pour un joint Σ_5 le mécanisme de saut n'a lieu que le long du joint de grain. Les valeurs des coefficients de diffusion sont donnés sur la figure 1.5.

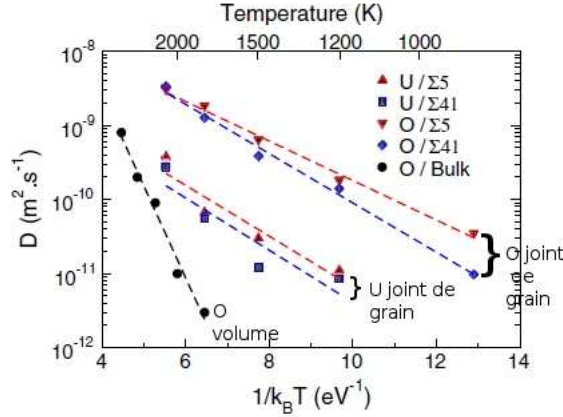


FIGURE 1.5 – Coefficients d'autodiffusion de l'uranium et de l'oxygène en fonction de $\frac{1}{k_B T}$ calculés pour des atomes de coeur de joint de grains Σ_5 et Σ_{41}

Mendez [SM1995-2],[SM1995], puis plus récemment Noyau [SN2012] ont mesuré sur $(\text{U}, \text{Pu}) \text{O}_{2-x}$ des coefficients de diffusion aux joints de grains entre 1500°C et 1700°C pour un potentiel d'oxygène fixé. Mendez avait utilisé comme technique expérimentale la seule microsonde électronique, tandis que Noyau avait utilisé la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) avec un dépôt préalable d'un traceur de Pu ainsi que la microsonde électronique sur des profils obliques.

1.3 Diffusion en volume

L'expérience de Yajima [SY1966] donne, pour le coefficient de diffusion en volume D_V de l'uranium, $D_V = 5,82 \cdot 10^{-5} e^{-\frac{72700}{RT}} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$, soit à 1750°C $7,72 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} = 7,72 \cdot 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Mendez [SM1995-2],[SM1995] a mesuré des coefficients d'interdiffusion globaux (volume et joints de grains) à partir de l'observation à la microsonde électronique de l'élément Pu dans des couples d'interdiffusion UO_2/PuO_2 , pour en déduire, par une méthode de dépouillement adaptée, le coefficient de diffusion en volume. Elle obtient :

$$\tilde{D}_V = 6.2 \cdot 10^{-14} e^{-\frac{130000}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{2023})} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.3)$$

Noyau [SN2012] a, de plus, mesuré des coefficients d'autodiffusion en volume à l'aide du SIMS en déconvoluant dans ses profils la part de diffusion en volume de celle aux joints de grains. Ce coefficient, très faible, est très sensible à la concentration en défauts ponctuels intrinsèques du matériau et donc à la pression partielle d'oxygène.

1.4 Évaporation/condensation

La température de frittage du combustible est choisie à partir de l'oxyde majoritaire ; celui de UO_2 dont la température de frittage est prise proche des deux tiers de son point de fusion soit $T_{frittage} = \frac{2}{3}T_F = \frac{2}{3}3120 = 2080K = 1807^\circ C$. Dans la pratique la température choisie est de $1750^\circ C$. Mais à cette température les autres oxydes du combustibles ont une pression de vapeur saturante non négligeable car leur point de fusion est inférieur à celui de UO_2 comme on le voit dans la tableau 1.1.

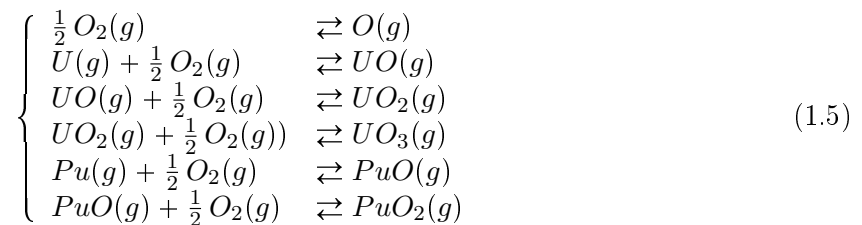
Oxyde	$\Delta H_{formation}^0 kJ \cdot mol^{-1}$	$T_{Fusion}(K)$
UO_2	-1085	3120
NpO_2	-1074	2820
PuO_2	-1055,8	2691
AmO_2	-932,3	2450

TABLE 1.1 – Température de fusion des oxydes d'actinides composant le combustible

La loi recommandée pour les études de réacteurs pour la pression de vapeur de $UO_2(g)$ en équilibre avec UO_2 solide repose sur les mesures d'Ackermann, Rauh, et Rand dans la gamme 1800 à 2600 K [IAEA2006]. L'équation de pression d'équilibre de UO_2 qu'ils donnent est la suivante :

$$\log_{10}(P) = 66,53672 + 4,382 \cdot 10^{-3}T - 4,411 \cdot 10^{-7}T^2 - \frac{37090}{T} - 19,070 \log_{10}(T) \quad (1.4)$$

où T est la température en Kelvin. Mais, du fait de l'existence d'autres espèces contenant de l'uranium en phase gaz, la pression totale des espèces uranifères est plus élevée que celle donnée par 1.4. Plus généralement, pour $(U, Pu) O_2$ la sublimation est non-congruente et la phase vapeur a un $\frac{Pu}{U+Pu}$ différent de celui de la phase solide. Un modèle classiquement utilisé pour décrire cette vaporisation est celui de Rand et Markin [HR1968]. Les espèces prises en compte sont : O , O_2 , U , UO , UO_2 , UO_3 , Pu , PuO , PuO_2 :



La figure 1.6 montre les variations des pressions partielles de ces espèces, à $1970 K$, en équilibre avec la phase solide PuO_{2-x} , sur la base d'ajustements plus récents de données thermodynamiques (C. Guéneau [CG2008]).

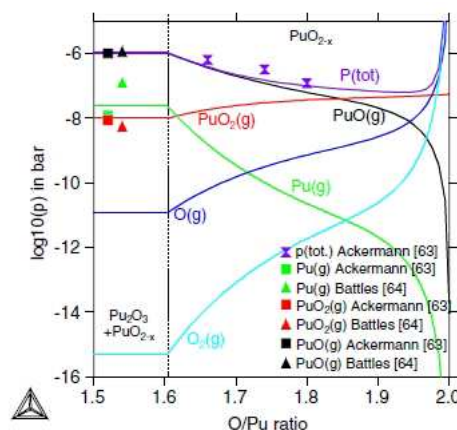


FIGURE 1.6 – Variations des pressions totale et partielles en fonction de O/Pu à 1970 K pour un système fermé - Les données expérimentales de Battles et Ackermann sont reportées dans le domaine bi-phasé [CG2008]

Le modèle de frittage développé à l'échelle sub-granulaire incluait initialement l'interdiffusion chimique en phase solide ainsi que les échanges avec la phase gazeuse [JL2001]. En 2003, dans le cadre de la thèse de Mounia Ajdour [MA2006], il a été décidé de progresser, dans un premier temps, plus spécifiquement sur le frittage lui-même avec une composition chimique constante. Les échanges avec la phase gaz ont ainsi, eux aussi, été provisoirement supprimés de ce modèle simplifié. Les développements liés à une composition chimique variable et à des échanges avec la phase gazeuse pourront être repris une fois le modèle simplifié validé afin de prendre en compte les phénomènes d'évaporation/condensation.

1.5 Conclusion

Les phénomènes élémentaires intervenant lors du frittage des oxydes d'actinides constituant les combustibles nucléaires ont été étudiés expérimentalement et quantifiés dans la littérature ou dans notre laboratoire. Cela permet de les mettre en œuvre, au moins dans un certain domaine de température et de pression partielle d'oxygène, dans le modèle de frittage à l'échelle sub-granulaire que nous avons développé.

2

Conséquences microstructurales des phénomènes de transport

2.1 Les différents stades du frittage

On distingue classiquement [DBA2005] trois stades pour décrire le frittage sur la base de l'évolution de la microstructure du matériau :

- le premier stade pendant lequel les "particules" initiales (cristallites monocristallines de 0,1 à 0,3 μm dans le cas de UO_2 et PuO_2 qui laisseront place au terme du frittage à des grains au sens métallurgique) en contact se soudent les unes aux autres. On observe une formation de "ponts" ou de "cous" entre particules. Un des rayons de courbures principaux des cous étant négatif la matière va diffuser vers ces cous avec l'apparition d'une phase poreuse interconnectée. Le joint de grain s'étend au niveau du cou, tandis qu'en surface le rayon des cous augmente en valeur absolue.
- le second stade du frittage montre des grains polyédriques et constitue l'étape dans laquelle la porosité va diminuer. Les grains grossissent pour atteindre 5 à 10 fois leur taille initiale. Ce stade continue jusqu'à atteindre une densité théorique de 95% alors que typiquement les matériaux pour le combustible nucléaire lorsqu'ils sont "crus", i.e. non-frittés, présentent une densité initiale (à l'issue du pressage) de 60% de la densité théorique.
- le troisième stade permet l'élimination de la majeure partie des pores isolés intra et intergranulaires ainsi qu'une augmentation de la taille des grains.

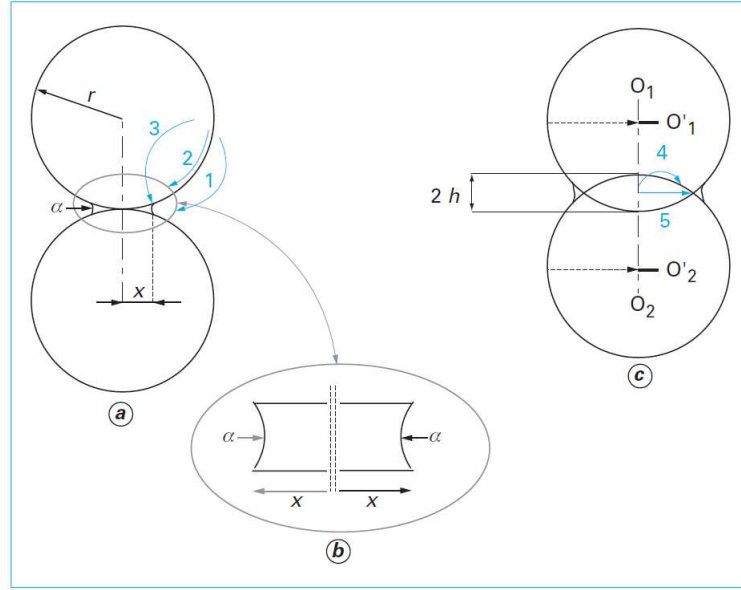
Dans les modèles classiques de frittage, les cristallites (on n'utilise pas le terme "grains" car à ce stade la taille de ces particules monocristallines est petite) sont représentées par des objets géométriques simples monodisperses de composition chimique constante et dont la forme varie selon le stade considéré de frittage. Les entités qui frittent sont bien supposées monocristallines puisque ces modèles distinguent pour les coefficients de diffusion mis en jeu ceux aux joints de grains, en volume et en surface.

2.2 Lois du premier stade du frittage

La figure 2.1 montre la géométrie sphérique utilisée pour représenter les grains (qui sont plutôt des cristallites à ce stade) lors du premier stade de frittage. Ce sont des sphères monodisperses de rayon r qui sont initialement tangentes les unes aux autres et qui évoluent soit :

- en restant tangentes si les cous (de rayon x) croissent sans retrait des cristallites,

- en étant sécantes si un retrait ($\frac{\Delta L}{L_0}$) apparaît.



" Les différents déplacements de matière au cours du frittage de deux grains (les chiffres en bleu indiquent les mécanismes de transport de matière) "

FIGURE 2.1 – Premier stade du frittage - Géométrie des cristallites (qualifiées de "grains" dans [DBA2005]) et mécanismes de diffusion [DBA2005]

Les mécanismes mis en jeu sont numérotés sur la figure 2.1, avec, à gauche, ceux ne donnant pas lieu à un retrait et à droite ceux conduisant au retrait :

- l'évaporation/condensation (1) qui ne sera pas considéré dans le modèle développé,
- la diffusion en surface (2),
- la diffusion en volume (de la surface des grains vers le pont : 3 et du joint de grains vers le pont : 4),
- la diffusion intergranulaire (5).
- la déformation plastique qui n'est pas considérée dans notre modélisation du frittage libre et qui amène la matière du solum vers le pont (6).

2.2.1 Loi d'évolution des cous en l'absence de retrait

Des lacunes en sur-concentration au niveau des cous vont migrer en surface vers les zones en compression, et inversement des atomes vont venir faire croître les cous. On suppose que les cristallites restent sphériques. En notant δ_s l'épaisseur, de quelques nanomètres, de la couche de surface dans laquelle la diffusion a lieu, on obtient alors la loi suivante de croissance des cous [LON2009] :

$$\frac{x^7}{r^3} = \left(56\gamma\Theta \frac{D_s \delta_s}{kT} \right) t \quad (2.1)$$

avec γ la tension de surface, Θ le volume molaire (pour UO_2 $\Theta = 4.09 \cdot 10^{-23} cm^3$) et t le temps. Si le transport, au lieu d'avoir intégralement lieu en surface, passe par le volume du grain pour aller de la surface au cou, la loi de croissance s'écrit :

$$\frac{x^5}{r^2} = \left(\frac{5\pi}{2} \gamma \Theta \frac{D_v}{kT} \right) t \quad (2.2)$$

2.2.2 Loi d'évolution des cous avec retrait

Si le transport, a lieu par le volume du grain :

$$\frac{x^5}{r^2} = \left(20\pi\gamma\Theta \frac{D_v}{kT} \right) t \quad (2.3)$$

Si la diffusion intergranulaire est mise en jeu :

$$\frac{x^6}{r^2} = \left(96\gamma\Theta \frac{D_{gb}\delta_{gb}}{kT} \right) t \quad (2.4)$$

La géométrie qu'on se donne en hypothèse (figure 2.1) permet de déduire des lois précédentes un retrait linéaire en remarquant que :

$$\frac{\Delta L}{L} \simeq \frac{x^2}{4r^2} \quad (2.5)$$

Les lois de retrait s'écrivent :

$$\begin{cases} \frac{\Delta L}{L} = \left(2\frac{\gamma\Theta D_v}{kTr^3} \right)^{2/5} t^{2/5} & (\text{diffusion en volume}) \\ \frac{\Delta L}{L} = \left(3\frac{\gamma\Theta D_{gb}\delta_{gb}}{2kTr^4} \right)^{1/3} t^{1/3} & (\text{diffusion intergranulaire}) \end{cases} \quad (2.6)$$

2.3 Lois du second stade du frittage

Dans le second stade du frittage seules la diffusion en volume et aux joints de grains interviennent. Les grains étant cette fois polyédriques (cuboctaèdres tronqués) comme représenté sur la figure 2.2, la géométrie idéale des modèles de frittage repose plutôt sur le rhombododécaèdre dont les arêtes sont remplacées par de fins cylindres qui représentent la porosité ouverte [RLC1958] tandis que les pores sphériques représentent la porosité fermée.



FIGURE 2.2 – Microstructure du deuxième stade de frittage [DBA2005]

2.3.1 Diffusion en volume

Chacune des faces du polyèdre est un joint entouré d'un pore cylindrique de rayon r_p . On fait l'approximation que ce joint est un disque de rayon x . Les atomes quittent le joint et viennent se répartir uniformément sur la surface latérale du cou :

$$r^n - r_0^n = r_{p0}^n \alpha t \quad (2.7)$$

avec r_0 et r_{p0} les rayons initiaux des grains et des pores, α une fonction de la température et $2 \leq n \leq 3$.

2.3.2 Diffusion aux joints de grains

Les déplacements des atomes s'effectuent dans un disque cylindrique de rayon x et de hauteur δ_{gb} qui est l'épaisseur du joint de grain :

$$p^{1/2} \frac{dp}{dt} = -28 \frac{\gamma \Theta D_{gb} \delta_{gb}}{kT l^4} \quad (2.8)$$

avec p la porosité et l la longueur de l'arête des joints de grains qui n'a pas d'expression analytique mais peut être estimée moyennant des hypothèses.

2.3.3 Lois de densification

Les lois précédentes peuvent s'exprimer en terme de densité relative ρ :

$$\begin{cases} \rho^{3/2} - \rho_0^{3/2} &= k_{gb} \frac{D_{gb}}{r^4} t & (\text{diffusion aux joints de grains}) \\ \rho - \rho_0 &= k_v \frac{D_v}{r^3} t & (\text{diffusion en volume}) \end{cases} \quad (2.9)$$

2.4 Lois du troisième stade du frittage

Dans le troisième stade du frittage il ne reste que des pores isolés (porosité fermée) situés soit dans le volume des grains (porosité intragranulaire) soit dans les joints de grains (porosité intergranulaire). Ces pores peuvent disparaître du fait de la diffusion intergranulaire ou volumique ou bien coalescer. Les grains évoluent en taille, ce qui peut aussi se traduire en terme de mouvement des joints de grains.

Disparition d'un pore intragranulaire

Un pore intragranulaire ne peut disparaître que du fait de la diffusion en volume avec une vitesse lorsqu'il est dans un grain de taille infinie ξ_{inf} donnée par :

$$\xi_{\text{inf}} = \frac{8\pi D_v \gamma_s}{kT} \quad (2.10)$$

Cette vitesse dépend peu de la distance aux joints de grains et du rapport de la taille du pore à celle du grain. Moyennant certaines hypothèses la cinétique de disparition d'un pore isolé peut s'écrire :

$$r_p^3 - r_{p0}^3 = -\frac{6\gamma_s \Theta D_v}{kT} t \quad (2.11)$$

Détachement/épinglement d'un pore

Un pore peut ou pas rester intergranulaire. S'il se détache du joint de grain où il était situé initialement, un pore devient intragranulaire. C'est un point positif si l'on souhaite garder de la porosité en fin de frittage, négatif si l'on souhaite atteindre de fortes densités.

Dans le cas du combustible $(U, Pu)O_2$, par exemple, on veut pouvoir piéger les produits de fission gazeux sans que ce gaz produit n'aille se localiser entre la pastille et la gaine où il créerait une barrière thermique néfaste au refroidissement du combustible. Dans ce cas un pore intragranulaire est plus intéressant pour piéger le gaz car ce dernier devra diffuser en volume (donc très lentement) jusqu'au joint de grain d'où il pourra ensuite gagner rapidement l'espace entre la pastille et la gaine par diffusion aux joints des grains. La séparation des pores des joints de grains augmentent aussi la vitesse des joints de grain et rallonge ainsi le chemin que devra parcourir le gaz de frittage

pour rejoindre le joint de grain.

Si l'on souhaite atteindre de fortes densités un pore intragranulaire sera plus difficile à éliminer car les mécanismes liés à sa disparition reposeront sur la diffusion en volume bien plus lente que la diffusion aux joints de grains. De plus, les joints de grains n'étant plus ancrés par les pores intergranulaires, leur mouvement peut conduire à de la croissance anormale.

2.5 Limites des modèles classiques

Les modèles classiques de frittage font l'hypothèse qu'un seul phénomène a lieu à un instant donné alors que dans le second stade du frittage la densification se poursuit en même temps que les grains croissent et que la porosité devient sphérique. Les phénomènes de diffusion intergranulaire et de diffusion en volume interviennent aussi bien dans le premier que dans le second stade du frittage. Sur certains matériaux ces deux stades sont même confondus. De même, dans le second stade, certaines études [DLJ1970] ont nécessité de prendre en compte simultanément la diffusion en volume et celle aux joints de grains.

2.6 Conclusion

Du fait des limites des modèles classiques de frittage nous avons proposé un modèle qui ne fait pas d'hypothèse sur un mécanisme prépondérant à un instant donné et ce modèle est à l'échelle sub-granulaire.

Un second objectif initial était que les paramètres mis en jeu par le modèle puissent être mesurés expérimentalement par des expériences spécifiques dédiées ne faisant pas intervenir le frittage.

Maîtrise de la microstructure - Cartes de microstructure

3.1 Définition

On a vu que les phénomènes élémentaires de diffusion à l'état solide pouvaient servir de base à la compréhension de l'évolution de la microstructure (taille de grains et de pores, type inter ou intra-granulaire pour les pores). Il est commode, en fonction des buts à atteindre (présence de pores intragranulaires par détachement des pores intergranulaires...), de choisir, de représenter les phénomènes microstructuraux ayant lieu lors du frittage en fonction des deux variables taille des grains et taille des pores. A cette fin on peut dresser une carte de microstructure (ou carte de frittage) qui délimite les zones de prépondérance des phénomènes qui contrôlent l'évolution de la microstructure (croissance des grains ...). On peut alors, représenter l'effet d'un adjuvant de frittage sur une telle carte comme le montre la figure 3.1 :

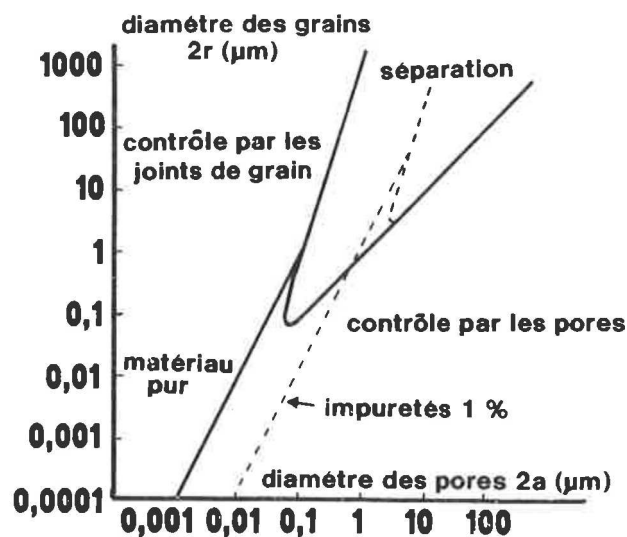


FIGURE 3.1 – Influence sur une solution solide d'un ajout de 1% lorsque les pores se déplacent par diffusion superficielle [DBA1993]

Ashby [MFA1974] avait réalisé de telles cartes surtout pour le premier stade du frittage en mentionnant les processus dominant la croissance des cous. Les lignes dans ces diagrammes délimitent les conditions expérimentales pour lesquelles deux mécanismes contribuent à part égale à la vitesse de croissance des cous. Ces diagrammes, dont un exemple est illustré en figure 3.2, montrent aussi les contours iso-durée de frittage avec les valeurs des cous à différentes températures.

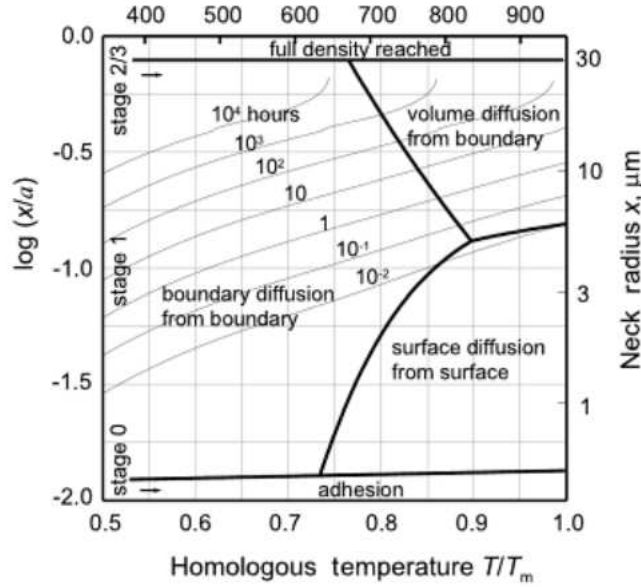


FIGURE 3.2 – Diagramme de frittage d'un agrégat de sphères de $38 \mu m$ d'Ag pur [SJK2005]

Pour UO_2 Mohan et al. [AM1979] ont développé un logiciel pour construire automatiquement ces cartes de frittage sur la base des équations de grossissement de cou de chaque mécanisme pris isolément.

3.2 Exemple d'utilisation

Dans le cadre de la thèse d'Erick Girard (cf Annexe C page 133), que j'avais co-encadrée de 2001 à 2004 avec le Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie Métallurgiques (J.M. Chaix) et l'École des Mines de Saint-Étienne (P. Goeuriot, F. Valdivieso), le frittage de UO_2 avait été étudié avec des hétérogénéités de densité (inclusions de UO_2 cru tamisé-forcé - dits "amas" - notés am_i , agrégats pré-frittés de UO_2 - notés ag_i , avec $i = 1$ pour des échantillons prélevés à $1600^\circ C$ lors de la montée en température, $i = 2$ pour ceux prélevés au bout de 15 minutes sur le palier à $1700^\circ C$ et $i = 3$ pour ceux prélevés au bout de 2h sur le palier à $1700^\circ C$ et pores générés avec des billes calibrées d'une dizaine de micromètres initialement en latex). Après attaque thermique de révélation des grains, des cartographies étendues autour de ces défauts sur une distance de $40 \mu m$ avaient été acquises en "recollant" des images prises au Microscope Électronique à Balayage à effet de champ (MEB FEG du Laboratoire Bernard François de Cadarache, puis MEB FEG de l'École des Mines de Saint-Étienne). Ces cartographies de grandes dimensions avaient été traitées à l'aide de macro-commandes Aphelion au SIMAP par E. Girard et J.-M. Chaix afin de tracer les distributions surfaciques des pores intra et inter-granulaires ainsi que la taille des grains en fonction de l'abscisse (négative dans le défaut et positive à l'exté-

rieur du défaut) l'origine étant prise sur la frontière externe du défaut dans le plan d'observation.

De là, on a pu tracer des cartes 3D de frittage avec pour axes la taille des grains, la taille des pores intergranulaires et le taux de porosité. Des tendances ont pu se dégager avec une répartition des amas sur une nappe tandis que les agrégats se répartissent sur une autre nappe (figure 3.3). De plus, les défauts et leur voisinage ont été observés à différents stades du frittage, de sorte que l'évolution des groupes de points dans ces axes a pu être suivie en fonction du temps (figure 3.4).

On retrouve, par exemple, que les amas sont localisés sur une même nappe avec moins de porosité résiduelle car ces amas ont été tamisés-forcés et ne contenaient, ainsi, vraisemblablement, initialement, que très peu de porosité, tandis que les agrégats contenaient de la porosité et peu de surface de contact entre leurs particules ce qui a conduit à une porosité résiduelle non négligeable.

3.3 Conclusion

On peut retenir que la constitution de cartes de frittage, qu'elles soient 2D ou 3D, est potentiellement utile comme une aide à l'interprétation.

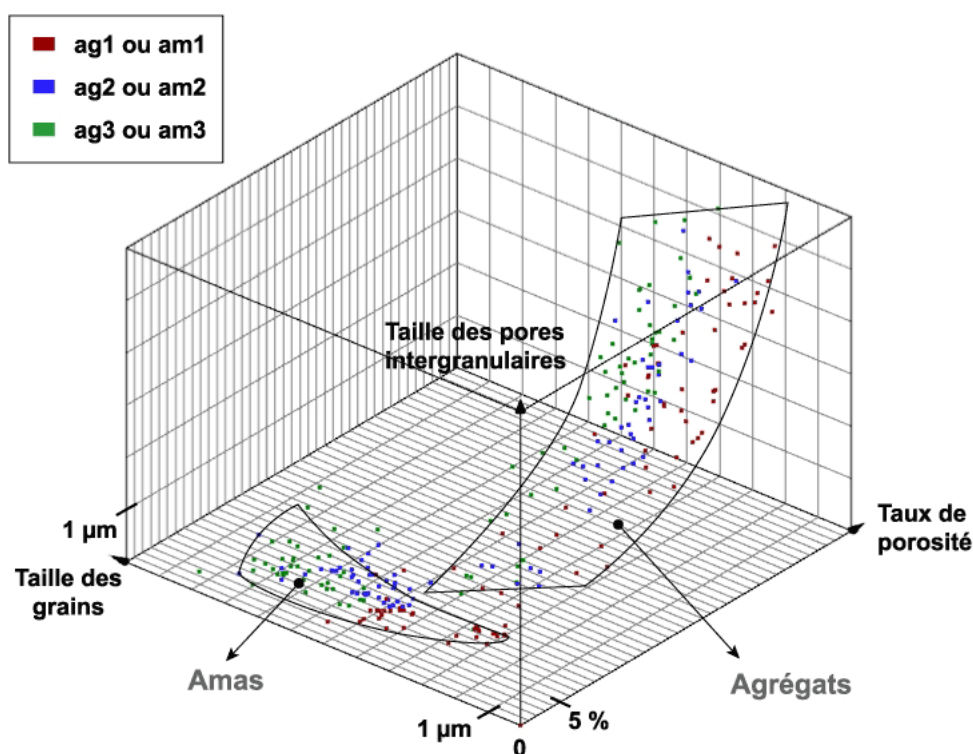


FIGURE 3.3 – Regroupement des échantillons sur des nappes de frittage - thèse E. Girard

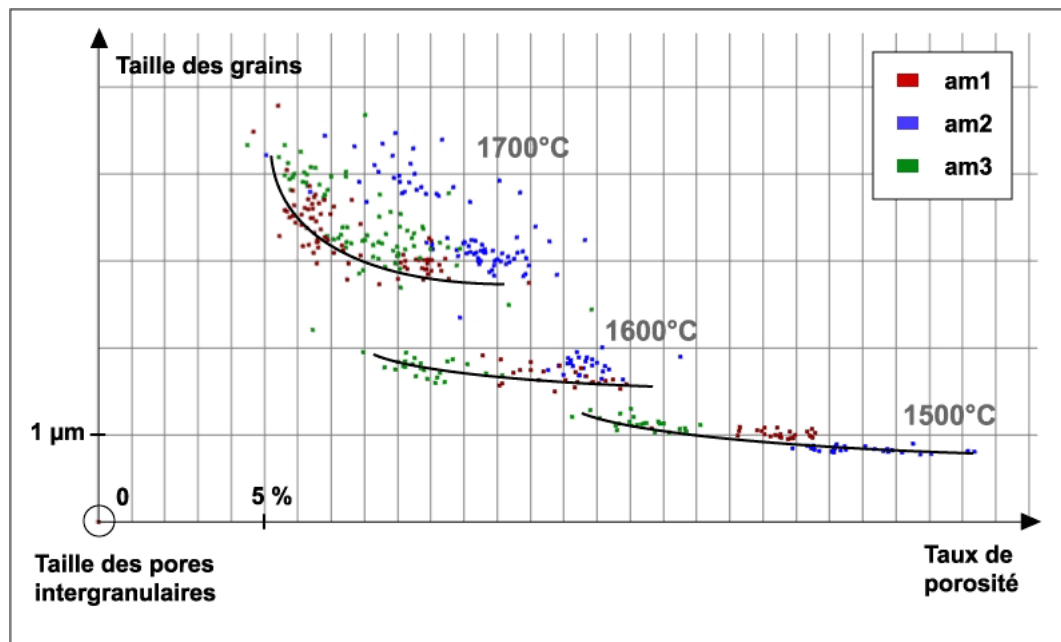


FIGURE 3.4 – Trajectoires de frittage - thèse E. Girard

4

Le frittage à l'échelle des milieux continus

Reid et al. [CRR1990], [CRR1994] traduisent le comportement d'un objet macroscopique lors du frittage en loi de comportement mécanique :

$$\bar{\bar{T}} = \left\{ -p_0 - \sigma \left[\bar{H} - S_\nu + \nu \frac{\partial S_\nu}{\partial \nu} \right] + \lambda \text{tr}(\bar{\bar{D}}) \right\} \bar{\bar{I}} + 2\mu \bar{\bar{D}} \quad (4.1)$$

où $\bar{\bar{T}}$ est le tenseur des contraintes, $\bar{\bar{D}}$ celui des déformations, p_0 la pression appliquée lors du frittage (pour un frittage dit « libre » $p_0 = 1 \text{ atm}$), σ la tension de surface de l'interface grain/gaz (en général de l'ordre 1 N/m), \bar{H} la courbure moyenne de l'interface, ν le rapport de la densité à la densité « théorique », S_ν l'aire de l'interface solide/gaz pour une densité relative donnée ν , λ et μ les coefficients de Lamé du matériau à la fin de la densification.

Cette approche est spécifique aux matériaux monophasés, son avantage est la simplicité du calcul des contraintes ou des déformations. L'inconvénient est de savoir, à un instant donné de la transformation, quelles sont les distributions de taille de porosité et de rayon de courbure. Cependant, lorsque ces deux derniers paramètres varient peu l'approche de Reid peut être utile.

4.1 Notion de contrainte de frittage

La contrainte de frittage est définie comme la contrainte nécessaire à empêcher le frittage spontané du matériau qui fritte, i.e., la valeur de $\bar{\bar{T}}$ telle que $\bar{\bar{D}} = 0$. C'est une grandeur qui permet de situer la propension d'un matériau à évoluer spontanément vers un solide plus dense lors d'un traitement thermique. Elle peut permettre de classer des matériaux entre eux en terme de frittabilité.

4.2 Cas d'un matériau biphasé - contrainte différentielle

Comme UO_2 et $(U, Pu)O_2$ présentent des vitesses de retrait au frittage différentes et que ces deux matériaux forment une solution solide continue, leur traitement thermique va être tel que la jonction entre les deux matériaux sera très cohésive (même solution solide) mais un champ de contrainte va se développer dans les pastilles lors du frittage du fait de la différence de cinétique de retrait des deux matériaux (frittage différentiel).

Dans le cadre de la thèse de Grégoire Toury de 1999 à 2001, (cf Annexe C page 133), j'ai participé

à la mise en œuvre d'un modèle de retrait de matériaux biphasés relevant de la mécanique des milieux continus [AT1995]. Il a ainsi été mis en œuvre dans le cas d'un composé céramique-céramique (CERCER) constitué d'une matrice UO_2 avec des amas préfrittés de $(U, Pu)O_2$ afin d'estimer en contraintes planes l'ordre de grandeur des contraintes lors du frittage [AT1995], [GT2001]. En toute rigueur les deux compositions UO_2 et $(U, Pu)O_2$ correspondent à une seule phase du point de vue de la thermodynamique, toutefois leur paramètre de maille (et éventuellement leur coefficient de dilatation thermique) est légèrement différent et le coefficient d'interdiffusion U/Pu est très faible. Typiquement la distance d'interdiffusion est de l'ordre de $5\mu m$ à $1700^\circ C$ pour une durée de 4h. On peut considérer que les deux constituants du CERCER resteront inchangés si les inclusions sont de dimension assez grandes devant cette distance d'interdiffusion. En général c'est le cas pour les fabrications liées aux REP : les inclusions de $(U, Pu)O_2$ sont de l'ordre de 20 à 100 μm de diamètre.

L'étude expérimentale a révélé que les retraits différentiels mis en jeu pouvaient, dans le cas d'un frittage suffisamment retardé des inclusions plutonifères, provoquer une mise en compression des amas par la matrice pour aller jusqu'à la fissuration des amas. La simulation 2D en contraintes planes a eu pour but d'essayer d'évaluer le champ de contraintes dans ce matériau. La démarche a consisté à calculer les déformations élasto-viscoplastiques relatives à chacun des constituants du composite, puis à appliquer les lois de l'élasticité à la composante élastique pour estimer les contraintes. La déformation relative globale s'écrivant alors :

$$\epsilon_{rs} = \epsilon_{rs}^{frittage} + \epsilon_{rs}^{dil} + \epsilon_{rs}^{el} + \epsilon_{rs}^{viscoplast} \quad (4.2)$$

avec dil pour dilatation thermique, el pour élastique et $viscoplast$ pour viscoplastique, r et s désignent les directions d'espace. La déformation $\epsilon_{rs}^{frittage}$ due au frittage du matériau est assimilée, localement, au retrait d'un des constituant du composite pris isolément, et, de plus, supposée localement isotrope :

$$\epsilon_{rs}^{frittage} = \frac{\Delta l}{l_0} \delta_{rs} \quad (4.3)$$

avec δ_{rs} le symbole de Kronecker. La composante viscoplastique de déformation a été calculée à l'aide d'un paramètre de fluidité γ et d'un potentiel viscoplastique de dissipation Ω estimés :

$$\dot{\epsilon}^{viscoplast} = \gamma \langle \Phi(F) \rangle \frac{\partial \Omega}{\partial \sigma} \quad (4.4)$$

Le matériau n'étant pas ductile, le critère de Tresca a été choisi, pour lequel :

$$\langle \Phi(F) \rangle = \frac{2\bar{\sigma} \cos(\theta) - C_Y}{C_Y} \quad (4.5)$$

On a choisi un modèle de plasticité associée, i.e. $\Omega = F$, tandis que γ a été estimé à partir de la connaissance de la loi de fluage. L'équilibre des forces amène alors au problème suivant :

$$\begin{cases} \sigma_{rs} &= \lambda u_{q,q} \delta_{rs} - (3\lambda + 2\mu) \left(\alpha \Delta T + \frac{\Delta l}{l_0} \right) \delta_{rs} - \lambda \epsilon_{qq}^{fluage} \delta_{rs} - 2\mu \epsilon_{rs}^{fluage} + \mu (u_{r,s} + u_{s,r}) \\ \sigma_{rs,s} &= -\rho b_r \end{cases} \quad (4.6)$$

Le système 4.6 est résolu sur les deux sous-domaines Ω_1 (matrice UO_2) et Ω_2 (amas plutonifères). En notant $\partial\Omega_{1/2}$ la frontière entre ces deux sous-domaines, $\partial\Omega_1$ la frontière entre le sous-domaine Ω_1 et l'extérieur et $\partial\Omega_2$ la frontière entre le sous-domaine Ω_2 et l'extérieur. Les conditions aux limites sont :

$$\text{pour } \partial\Omega_{1/2} \begin{cases} \vec{u}_{\Omega_1} &= \vec{u}_{\Omega_2} & (\text{continuité des déplacements}) \\ \sigma_{\Omega_1}(\vec{n}) &= \sigma_{\Omega_2}(\vec{n}) & (\text{équilibre des forces}) \end{cases} \quad (4.7)$$

$$\text{pour } \partial\Omega_1 \cup \partial\Omega_2 \left\{ \begin{array}{ll} \text{a la base de la pastille qui repose sur son support} & : \left\{ \begin{array}{l} \sigma(\vec{n}) \cdot \vec{n} \leq 0 \\ \vec{u} \cdot \vec{n} \leq 0 \\ (\vec{u} \cdot \vec{n}) \sigma(\vec{n}) = 0 \end{array} \right. \\ \text{sur le reste du contour de la pastille} & : \sigma_{rs}(\vec{n}) = -p\delta_{rs}\vec{n} \end{array} \right. \quad (4.8)$$

La microstructure a été simulée comme étant une distribution d'ellipsoïdes (représentant les amas plutonifères) en 3D dans un cylindre (la matrice de UO_2). Les amas sont distribués aléatoirement avec une densité (nombre d'amas par unité de volume) qui suit une loi de Poisson. La microstructure biphasée amas/matrice est alors générée suivant un schéma booléen : à chaque centre implanté de façon aléatoire est associé un amas de forme ellipsoïdale de manière à prendre en compte la déformation observée due au pastillage ou à l'étape de granulation. La valeur du rapport du petit axe au grand axe de l'ellipsoïde suit une distribution lognormale observée expérimentalement. On ne garde alors qu'une coupe 2D de la microstructure simulée (figure 4.1), pour ensuite reconnaître les contours de ses amas, générer un fichier de directives de maillage pour le mailleur netgen [JS1997] et finalement mailler avec des éléments P1 en 2D (figure 4.2).

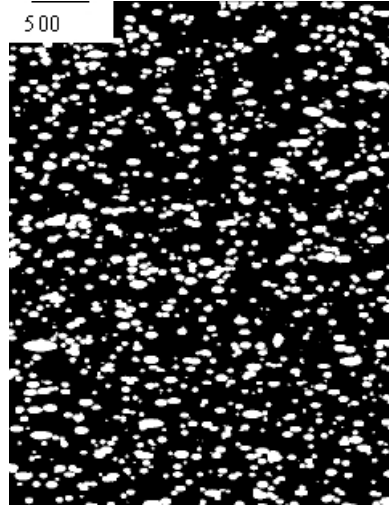


FIGURE 4.1 – Représentation du plan de coupe transversal d'une pastille composite crue modélisée

Pour chacun des composites simulés, on a calculé en chaque point de l'interface amas/matrice les contraintes normale et tangentielle qui sont ensuite moyennées le long de ces mêmes interfaces (cf tableau 4.1) :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\sum_{\text{tous les amas}} \left(\oint_{C_i} \sigma^* ds \right)}{\sum_{\text{tous les amas}} L_i} \quad (4.9)$$

Bien que les résultats soient très qualitatifs eu égard aux nombreuses hypothèses faites, on peut trouver des tendances, par exemple le fait que les amas sont d'autant plus mis en compression par la matrice qu'ils ont été pré-frittés (tableau 4.1) et que l'intensité des contraintes de von Mises dans la matrice, cartographiée dans la figure 4.3, augmente lorsque la distance moyenne entre amas diminue.

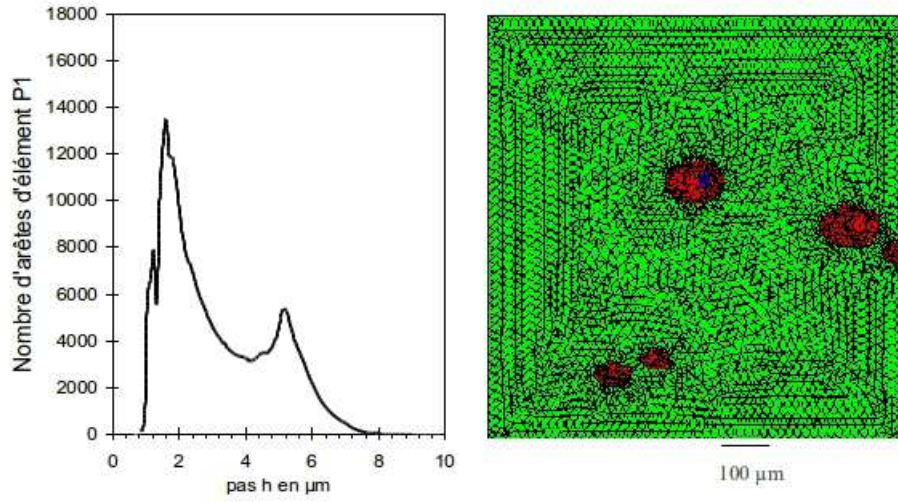


FIGURE 4.2 – Distribution en taille du pas h de maillage et zoom sur le maillage, en vert : la matrice, en rouge : les amas de $(U, Pu)O_2$

Température de pré-frittage	20°C	1000°C	1200°C	1400°C
retrait linéaire matrice %	-14.6	-14.6	-14.6	-14.6
retrait linéaire amas %	-13.1	-11.4	-8.7	-3.0
retrait linéaire global expérimental %	-14.4	-14.2	-13.5	-10.2
retrait linéaire global simulé %	-14.0	-13.7	-13.2	-12.2
σ_N	-5	-9	-32	-60
σ_t	12	18	28	50

TABLE 4.1 – Contraintes aux interfaces amas-matrice à 1700°C

4.3 Conclusion

Les modèles mécaniques macroscopiques peuvent aider à dégager des tendances à l'échelle de la pastille, tendances qui pourraient ne pas être dégagées à l'aide d'une simple loi des mélanges lorsque, par exemple, les amas de mélange-mère de la pastille sont proches les uns des autres et interfèrent.

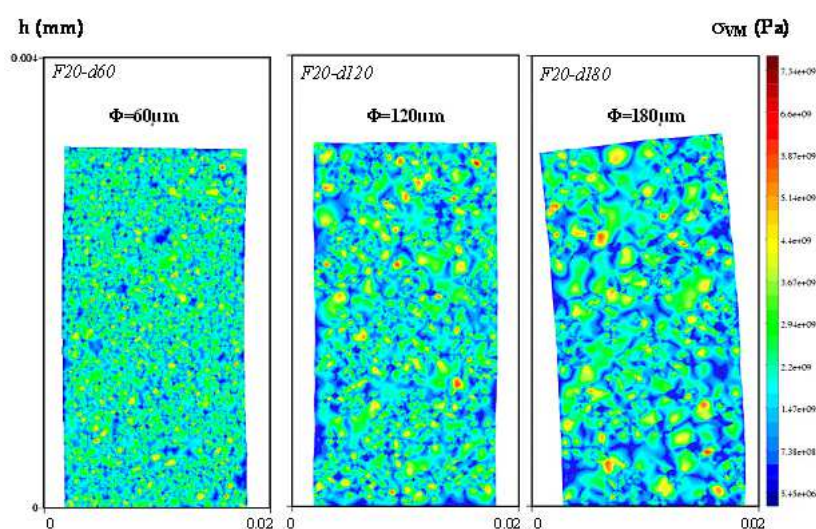


FIGURE 4.3 – Simulation de l'effet de la taille des amas sur l'intensité des contraintes de von Mises au sein d'un composite CERCER $UO_2 - (U, Pu)O_2$ fritté à $1700^\circ C$ sous atmosphère réductrice (fraction volumique constante de 20%)

5

Conclusion

Dans cette première partie les phénomènes élémentaires qui sont à l'origine du frittage ont été rappelés avec leurs conséquences sur la microstructure à l'échelle sub-granulaire (évolution du diamètre des ponts entre particules rapprochement du centre de gravité des grains). Ces phénomènes élémentaires peuvent être concomitants selon les rampes de température ou, pour les oxydes, aussi selon la pression partielle d'oxygène.

Les domaines de prépondérance de ces phénomènes peuvent être délimités dans des représentations bi ou tridimensionnelles dont les axes sont des caractéristiques microstructurales telles la taille de grains, la fraction volumique de porosité et la densité.

Dans la pratique il est rare qu'une plage de conditions expérimentales ne présente qu'un unique phénomène prépondérant. Aussi, afin de pouvoir restituer l'évolution de cette microstructure lors du frittage, on a développé un modèle à l'échelle sub-granulaire dans lequel on a cherché à rendre compte de chacun de ces phénomènes. Certains, tels l'évaporation-condensation et l'interdiffusion chimique, pris en compte à l'origine du modèle ont été temporairement laissés de côté afin de valider, dans un premier temps, le modèle par comparaison aux modèles classiques analytiques.

La seconde partie qui va suivre souligne les spécificités physico-chimiques des actinides à prendre en compte pour rendre compte numériquement de leur frittage.

Deuxième partie

Les spécificités des oxydes d'actinides

1

Le caractère radioactif

Sommaire

1.1	La décroissance des isotopes des éléments majoritaires U et Pu	37
1.1.1	Vecteur isotopique typique du combustible vierge	37
1.1.2	Isotopes de U dans les combustibles	38
1.1.3	Isotopes de Pu dans les combustibles	38
1.2	La décroissance des isotopes des actinides mineurs Am, Np et Cm	39
1.3	La thermodynamique pour les isotopes radioactifs	39
1.3.1	Les fonctions d'état	39
1.3.2	1 ^{er} principe de la thermodynamique	40
1.3.3	2 nd principe de la thermodynamique	40
1.3.4	3 ^{eme} principe de la thermodynamique	41
1.3.5	Conclusion	42

Une partie majeure de l'interprétation des phénomènes irréversibles se produisant lors du frittage repose sur la thermodynamique linéaire des processus irréversibles. Aussi, le caractère radioactif des matériaux est à considérer car sa comptabilité avec la thermodynamique classique n'est pas évidente. Cette compatibilité dépend de la période des isotopes et donc du vecteur isotopique des éléments chimiques mis en jeu. C'est à ce titre que les périodes et les modes de décroissance des isotopes des éléments chimiques majoritaires du combustible vierge sont rappelés. Cet aspect serait à aborder d'une manière bien plus cruciale si l'on s'intéressait au re-frittage du combustible en réacteur.

1.1 La décroissance des isotopes des éléments majoritaires U et Pu

1.1.1 Vecteur isotopique typique du combustible vierge

L'élément plutonium, produit à partir d'un combustible vierge (i.e. non irradié) UO_2 , présente un rapport entre ses isotopes (leur nombre de masse variant de 238 à 242) particulier en fonction de l'irradiation que le combustible dont il est issu a subi en réacteur (taux de combustion) et de la durée de son refroidissement après déchargement du réacteur. Lorsque ce plutonium sera recyclé pour être à son tour incorporé à du combustible vierge (combustible $(U, Pu)O_2$ - mélange d'oxydes d'Uranium et de Plutonium), il aura en sortie de réacteur et après refroidissement un

nouveau rapport entre ses isotopes; un nouveau "vecteur isotopique". Le taux de combustion dans un réacteur est ajusté en fonction des bilans de plutonium et d'actinides mineurs avec des contraintes de sûreté et de non-prolifération. Un vecteur isotopique typique pour les combustibles vierges de première et seconde génération REP (respectivement à 3,3% de Pu irradié à $33GWjt^{-1}$ et irradié à $45GWjt^{-1}$) refroidis 7 ans est donné dans le tableau 1.1 [TA2007] :

Isotope	% $33GWjt^{-1}$	% $45GWjt^{-1}$
238	1,4	2,6
239	60,0	54,5
240	21,7	28,1
241	11,8	8,0
242	5,2	6,8

TABLE 1.1 – Un vecteur isotopique typique du $(U, Pu)O_2$ vierge [TA2007]

1.1.2 Isotopes de U dans les combustibles

Les isotopes de l'uranium utilisés lors de la fabrication du combustible vierge sont ^{235}U pour le combustible UO_2 et ^{238}U pour le $(U, Pu)O_2$. Certains pays, à l'issue le retraitement de l'uranium, utilisent aussi ^{236}U [TA2007].

^{235}U donne par décroissance α du ^{231}Th . L'énergie de la particule α émise est de 4,6787 MeV et sa période de 710 millions d'années. Sa faible radioactivité, additionnée à celle de ses descendants dans sa chaîne de désintégration, génère une puissance de 0,1 Watt par tonne. Tout se passe comme si c'était un isotope stable. Son schéma de décroissance est donné en annexe G figure G.1.

^{238}U conduit, par décroissance α à l'isotope ^{234}Th en émettant une particule α de 4,270 MeV avec une période de 4,5 milliards d'années (figure 1.1 ou G.2 en annexe G).

1.1.3 Isotopes de Pu dans les combustibles

Les isotopes de Pu mis en œuvre dans les combustibles sont les isotopes 238, 239, 240, 241 et 242. Contrairement aux isotopes de l'uranium, ils ont une période plus courte qui fait que la puissance thermique de certains [DWO1976] est non négligeable (tableau 1.2). Leurs modes de décroissance ainsi que leur période sont donnés figures G.3, G.4, G.5, G.6 et G.7.

isotope	puissance thermique ($\mu W g^{-1}$)	
^{238}Pu	0,5672	10^{+6}
^{239}Pu	1,9293	10^{+3}
^{240}Pu	7,097	10^{+3}
^{241}Pu	3,390	10^{+3}
^{242}Pu	115,94	10^{+3}

TABLE 1.2 – Puissance thermique des isotopes de Pu

On voit que cet élément possède des isotopes dont les 238 et 241 de demi-vie respective 86a et 14,35a sont bien moins stables que ceux de l'uranium.

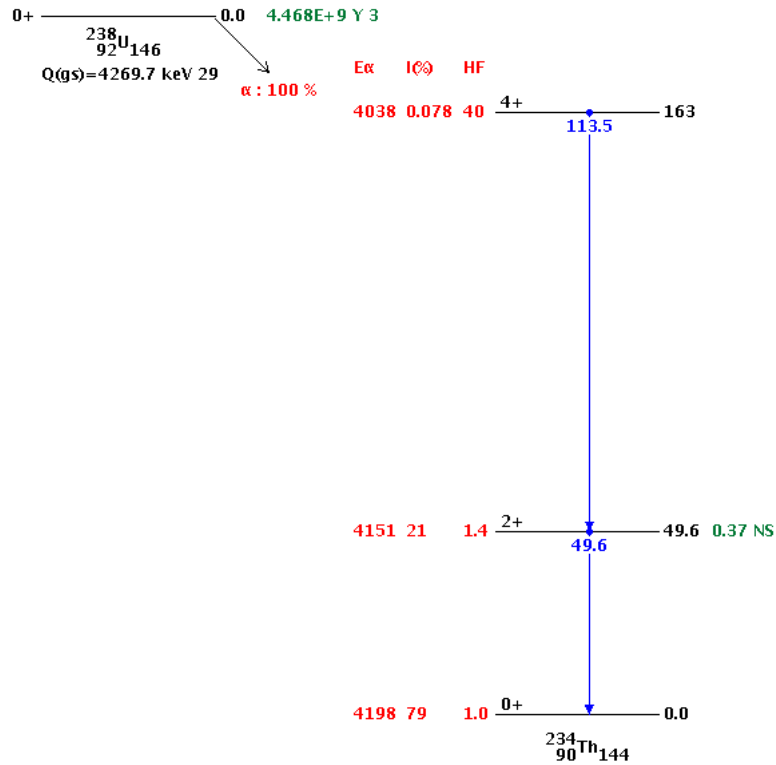


FIGURE 1.1 – Période et modes de décroissance de ^{238}U d'après [ENSDF2006]

1.2 La décroissance des isotopes des actinides mineurs Am, Np et Cm

Pour les combustibles du futur certains isotopes de Am, Np et Cm seront incorporés au combustible : ^{237}Np ($T = 2,14 \cdot 10^6 \text{a}$), ^{241}Am ($T = 432 \text{a}$), $^{242\text{m}}\text{Am}$ ($T = 141 \text{a}$), ^{243}Am ($T = 7370 \text{a}$), ^{242}Cm ($T = 162,8 \text{j}$, $P = 120 \text{Wg}^{-1}$) et ^{243}Cm ($T = 29,1 \text{a}$). Leur décroissance et/ou celle de leurs descendants donne lieu aussi à une émission γ . Les figures G.8, G.9 et G.10 donnent les modes de décroissance des isotopes de l'américium.

La puissance thermique de ^{241}Am d'une valeur de $114,3 \cdot 10^3 \mu\text{Wg}^{-1}$ est comparable à celle de ^{242}Pu .

1.3 La thermodynamique pour les isotopes radioactifs

1.3.1 Les fonctions d'état

Il n'est pas possible de définir une fonction d'état pour un système constitué d'atomes présentant une décroissance radioactive. Un tel système ne peut jamais revenir à son état initial. Pour cela, il faudrait que la transformation qu'il subisse ait lieu instantanément, ce qui exclut, en particulier, les changements de phases.

Si l'on voulait étendre la définition de telles fonctions, il faudrait en définir qui, lorsque la

période de l'isotope de l'élément chimique tend vers l'infini, tendent vers les fonctions thermodynamiques usuelles, afin de disposer d'un cadre cohérent pour faire des calculs. Et dans ce cadre, on pourrait ensuite faire des calculs d'incertitude liées à la durée des expériences par rapport aux périodes des éléments pour évaluer l'impact sur les résultats des calculs. Les logiciels de calcul d'équilibre seraient aussi à adapter.

Comme les durées de frittage sont généralement courtes vis-à-vis des périodes des isotopes considérés que l'on met en œuvre dans le combustible vierge et que l'on ne dispose, de toutes façons, pas d'autre cadre théorique, on utilisera dans la suite la thermodynamique classique malgré ses limites pour des matériaux radioactifs.

1.3.2 1^{er} principe de la thermodynamique

Pour un système présentant une décroissance radioactive, si la masse était conservée il n'y aurait pas d'énergie libérée. Il faudrait définir le système fermé comme contenant les descendants, les neutrons et particules alpha émis et les photons γ émis. Il faudrait décrire le système en descendant aux particules élémentaires, le premier principe serait alors encore valable, mais pas en ne considérant que les atomes pères et fils, c'est-à-dire qu'il ne s'appliquerait pas à la thermochimie.

On illustre cette conséquence sur deux exemples : $^{241}\text{PuO}_2$ et $^{244}\text{CmO}_2$.

La décroissance d'une mole de $^{241}\text{PuO}_2$, selon le schéma représenté en figure 1.2 suit une

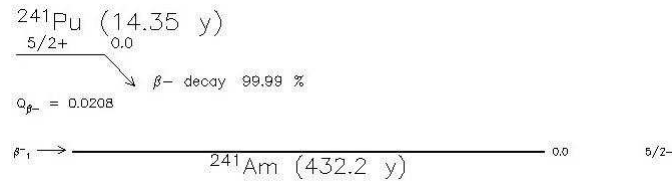


FIGURE 1.2 – Schéma de décroissance de ^{241}Pu

loi $N = N_0 e^{-\lambda t}$ avec $\lambda = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2}}$ avec $\tau_{1/2} = 14,35$ ans. Si l'on veut que cette énergie soit inférieure à 5% de ΔH de fusion de PuO_2 , il faut que $\Delta E \cdot (N_0 - N) \leq 0,05 \cdot 70000$ avec $\Delta E = 0,0208 \text{ MeV} = 2 \cdot 10^9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Il faut donc que la durée des phénomènes mis en jeu et dont on veut mesurer l'enthalpie durent moins de 794s. Ceci ne représente pourtant qu'une faible variation en nombre de ^{241}Pu : $\frac{\Delta N}{N_0} = -1,21 \cdot 10^{-6}$.

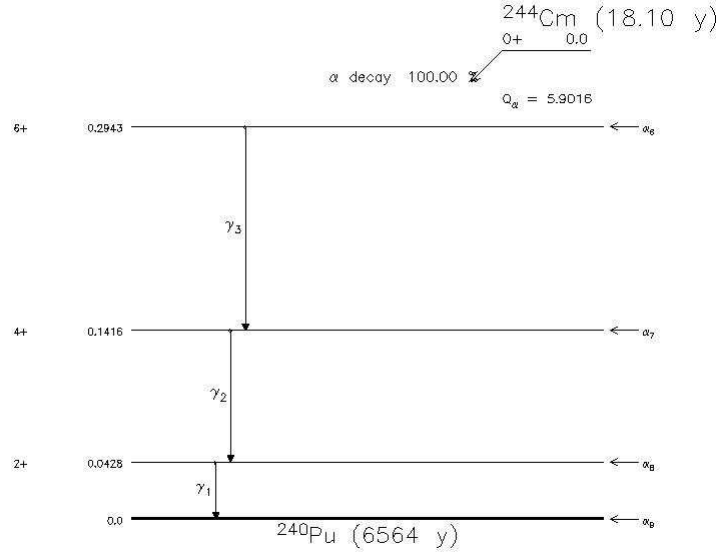
Pour $^{244}\text{CmO}_2$ avec $\tau_{1/2} = 18,10$ ans (figure 1.3) et $\Delta H_{\text{fusion}}^0 = 45,6 \text{ kJmol}^{-1}$ on obtient une durée Δt inférieure à 66s.

1.3.3 2nd principe de la thermodynamique

Toute transformation qui se produit en un laps de temps non nul, est irréversible (puisqu'il y a eu pendant ce temps une décroissance radioactive).

Donc la relation :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{reversible}}}{T} \quad (1.1)$$


FIGURE 1.3 – Schéma de décroissance de ^{244}Cm

où $\delta Q_{\text{reversible}}$ serait la quantité de chaleur reçue par le système (constitué du matériau radioactif) lors d'une transformation réversible, ne peut pas servir à définir une entropie.

1.3.4 3^{eme} principe de la thermodynamique

À la température de 0K du fait de la décroissance radioactive une partie des atomes de départ sont remplacés par leur(s) descendant(s), ainsi le désordre augmente donc l'entropie usuelle, même si elle était nulle à un instant donné ne pourrait pas l'être dans les instants ultérieurs.

On l'illustre sur la cas de ^{241}Pu , pour lequel ^{241}Pu est substitué, du fait de sa décroissance, par ^{241}Am . Il se forme ainsi une solution solide de substitution dont l'entropie de configuration peut s'exprimer en fonction de la fraction x de ^{241}Pu par :

$$\Delta S_c = -R(x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)) \quad (1.2)$$

qui est maximale à la demi-vie $t = \tau_{1/2} = 14,35 \text{ ans}$ pour laquelle elle atteint la valeur $\Delta S_{c_{\text{max}}} = R \ln(2)$.

L'impact de ce phénomène pour la demi-vie, i.e. quand le combustible a été extrait du réacteur depuis 14,35 ans, est une contribution de $11,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ à l'incertitude de l'enthalpie libre à 1750°C , à comparer, par exemple, à l'enthalpie de fusion de PuO_2 : $66,5$ à $70,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

On peut s'attendre à des comportements analogues pour ^{244}Cm : $\tau_{1/2} = 18,10 \text{ ans}$, ^{243}Cm : $\tau_{1/2} = 28 \text{ ans}$ et dans une moindre mesure pour ^{238}Pu : $\tau_{1/2} = 86 \text{ ans}$.

Il en résulte :

- un décalage de l'origine de l'entropie (S à 0K) pour un élément chimique donné qui est variable dans le temps et qui est fonction de l'âge du lot mis en oeuvre (typiquement de l'ordre de la dizaine d'années pour le lot de plutonium actuellement manipulé au laboratoire),

- un décalage de la valeur de l'entropie à $0K$ variable d'un élément à l'autre, puisque leurs périodes diffèrent,
- l'isotopie serait donc à donner avec les résultats thermodynamiques expérimentaux, et les modèles de frittage, qui s'appuient sur la thermodynamique auront une précision limitée.

1.3.5 Conclusion

Il serait possible de traiter le système présentant une décroissance radioactive comme un système ouvert mais il faudrait, en plus, que les états de référence des éléments soient reliés par la différence d'énergie liée à la transformation d'un élément en l'autre (exemple : $^{241}\text{Pu} \rightarrow ^{241}\text{Am}, h\nu = 20,78\text{keV}$). On ne pourrait plus garder la convention usuelle $\Delta H_{\text{formation}}^0 = 0$ à $298,15K$ pour tous les éléments, mais leurs ΔH_f^0 seraient reliés. Par exemple, $\Delta H_{f_{241}\text{Pu}}^0(298,15K) - \Delta H_{f_{241}\text{Am}}^0(298,15K) = N \cdot 20,78 \cdot 10^3 (1,60217657 \cdot 10^{-19}) = (6,02214129 \cdot 10^{23}) \cdot 20,78 \cdot 10^3 (1,60217657 \cdot 10^{-19}) \simeq 2 \cdot 10^9 J \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette approche conviendrait aussi lors de l'émission d'un noyau α , mais pas d'une réaction de fission spontanée (FS) si les neutrons émis ne sont pas réabsorbés par les autres noyaux de l'échantillon (constituant le système).

Une manière de contourner ces difficultés est de dire qu'on applique la thermodynamique aux isotopes stables des éléments constituant le matériau à fritter.

Propriétés chimiques des oxydes d'actinide

Sommaire

2.1	Variations de comportement des électrons de valence dans la série des actinides	43
2.2	Écarts à la stœchiométrie	44
2.3	Voisinage de la stœchiométrie - défauts ponctuels	45
2.3.1	Équations de diffusion chimique pour les oxydes	46
2.3.2	Simulation de l'interdiffusion lors du frittage	47

Les actinides se comportent, dans la première demi-série délimitée par Cm , comme des éléments de transition 6d alors qu'ils se comportent, dans la seconde demi-série, comme des éléments de transition 5f. De ces propriétés vont découler un nombre variable d'électrons de valence possible, i.e. des degrés d'oxydation variables et, pour la forme oxyde, des écarts à la stœchiométrie en oxygène. Même si l'aspect chimique a été laissé de côté dans la modélisation que l'on a faite du frittage, il n'en demeure pas moins que les propriétés des matériaux vont impacter sur les paramètres que sont les coefficients de diffusion et, peut-être dans une moindre mesure, les tensions de surface et les constantes élastiques. C'est la raison pour laquelle on s'intéresse, dans ce chapitre, aux propriétés chimiques.

2.1 Variations de comportement des électrons de valence dans la série des actinides

A partir des éléments de transition 5d, et plus encore 4f (les lanthanides) puis (5f les actinides), l'énergie cinétique des électrons de coeur est telle que leur vitesse est proche de celle de la lumière et induit de forts effets relativistes [LRM2006]. Deux effets majeurs sont notés :

- la masse apparente de l'électron change et conduit à un plus grand écrantage des orbitales avec un nombre quantique orbital l élevé. Les orbitales 5f sont ainsi plus déstabilisées que les 4f, les électrons 5f sont alors plus faiblement liés au noyau et plus aptes à participer à la liaison chimique.
- le couplage spin-orbite plus fort conduit à une levée de dégénérescence pour les orbitales pour lesquelles $l \geq 1$ et à une modification des orbitales de valence.

Il en résulte une interaction affaiblie entre le noyau et ses électrons de valence qui vont davantage interagir avec les atomes avoisinant. En particulier, le degré d'oxydation de ces éléments

est variable et, sous leur forme oxyde, ils vont présenter des écarts à la stœchiométrie.

2.2 Écarts à la stœchiométrie

L'écart à la stœchiométrie est relié, par la thermodynamique, à la pression partielle d'oxygène, p_{O_2} et à la température T . Cette relation repose sur le modèle utilisé pour décrire le potentiel de O en phase solide et, ainsi, sur l'enthalpie libre de la phase solide. Je décris ici un cas particulier sur lequel j'ai travaillé dans le cadre de la thèse de Damien Prieur (cf Annexe C, page 133). La solution solide est décrite avec comme pôles : UO_2 , $U_{1/3}$ ¹, U_4O_9 ou U_3O_7 , AmO_2 , $Am_{5/4}O_2$ et $U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}$ caractérisés thermodynamiquement par une enthalpie libre de formation $\Delta G_f^0(T)$ correspondant à l'enthalpie libre de la réaction qui amène $O_2(g)$ et le métal M à l'infini l'un de l'autre vers la position qu'occupent les ions correspondants (O^{-2} , $M^{3+,4+,5+}$, avec $M = U$ ou Am) à leur position d'équilibre dans le cristal à la température considérée. Ces enthalpies libres sont des fonctions affines de la température ($A + BT$). Une première approximation consiste à considérer le mélange mécanique simple qui conduit à une contribution à l'enthalpie libre de la forme :

$$\Delta G_f^0(T) = \sum_{i=1}^6 x_i \Delta G_{f_{pole\ n^{\circ}i}}^0(T) \quad (2.1)$$

avec x_i la fraction molaire du pôle $n^{\circ}i$ (avec $\sum_{i=1}^6 x_i = 1$). Vient ensuite se greffer le fait que la présence de plusieurs constituants amène plusieurs possibilités d'arrangements et ainsi une entropie de configuration, qui va aussi contribuer :

$$\begin{aligned} \Delta G_f^0(T) &= \sum_{i=1}^6 x_i \Delta G_{f_{pole\ n^{\circ}i}}^0(T) \\ &+ RT \sum_{i=1}^6 x_i \ln(x_i) \end{aligned} \quad (2.2)$$

1. Ce pôle a été choisi par analogie aux travaux de Lindemer et Besmann sur $UO_{2\pm x}$ [TLI1985] et $(U, Pu)O_{2-x}$ [TBE1985]. Ces derniers ont calculé l'expression du potentiel d'oxygène en fonction de l'écart à la stœchiométrie x dans l'hypothèse d'une solution régulière de paramètre d'interaction E avec les couples de pôles suivants pour le domaine sous-stœchiométrique :

$UO_2 - U_2O_3$ équilibre de formation à partir du pôle UO_2 s'écrit : $4[UO_2] = 2[U_2O_3] + O_2$ réaction (1)

$UO_2 - U_{4/3}O_2$ équilibre : $4[UO_2] = 3[U_{4/3}O_2] + O_2$ réaction (2)

$UO_2 - UO_{3/2}$ équilibre : $4[UO_2] = 4[UO_{3/2}] + O_2$ réaction (3)

Et d'un manière analogue avec un pôle au degré d'oxydation +II :

$UO_2 - UO$

$UO_2 - U_{2/3}O_{2/3}$

$UO_2 - U_{1/2}O_{1/2}$

puis au degré d'oxydation 0 :

$UO_2 - U_{1/4}$

$UO_2 - U_{1/3}$

$UO_2 - U_{1/2}$

Les courbes potentiel d'oxygène en fonction de x sont différentes dans les cas (1), (2) et (3) par exemple. La meilleure adéquation a été obtenue pour $U_{1/3} - UO_2$. Comme ils interprètent aussi la solution solide comme une espèce U au degré d'oxydation 0 diluée dans UO_2 de structure fluorine, l'ajustement des constantes du modèle leur permet d'obtenir l'enthalpie libre de formation de ce qu'ils notent $[U_{1/3}]CFC$ qui représente l'enthalpie libre de formation de la solution solide UO_2 extrapolée à la composition $U_{1/3}$ avec une structure CFC (le sens cristallographique de cette description est limité, mais il signifie seulement la présence d'atomes U dans la structure pour atteindre la sous-stœchiométrie. Aucune étude n'a été faite pour le démontrer, peut-être des expériences de mesures de conductivité électrique pourraient y aider.

Cela correspond au cas où les constituants n'interagissent pas entre eux. Quand ce n'est plus le cas, que la solution n'est plus idéale mais régulière ou sub-régulière, viennent s'ajouter des termes d'interaction. Dans une première approximation ces interactions n'interviennent que sur des paires (i, j) de pôles (interactions de paires). Des termes vont alors s'ajouter à l'expression de l'enthalpie libre, et ce sont ces termes que l'on a ajustés à partir des données expérimentales. On détaille l'expression de ces termes qui sont les polynômes standard en thermodynamique dits de Redlich-Kister-Muggianu (RKM) :

$$x_i x_j E_{ij} = x_i x_j \left(E_{ij}^0 (x_i - x_j)^0 + E_{ij}^1 (x_i - x_j)^1 + \dots + E_{ij}^n (x_i - x_j)^n \right) \quad (2.3)$$

Chacun des termes E_{ij}^k dépend lui-même de la température selon une loi en $A + BT$.

L'adéquation aux données expérimentales a nécessité d'ajuster les termes d'ordre 0 et 1 pour les interactions entre les pôles $Am_{5/4}O_2$ et $U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}$ ainsi qu'entre UO_2 et $U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}$. De plus l'enthalpie libre de formation du pôle $U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}$ qui est cité comme pôle dans la littérature mais n'existe pas comme composé défini dans la nature a dû être estimée.

La relation entre les valeurs du rapport $Am/(U + Am)$, celle de l'écart à la stoechiométrie x ($x = O/(Am + U)$) et le potentiel d'oxygène (dérivée de l'enthalpie libre précédente par rapport au nombre de moles de O en phase solide) sont complexes et obtenues numériquement à l'aide d'un logiciel de thermochimie minimisant l'enthalpie libre du système avec contrainte de conservation de la matière pour chaque élément. Pour ajuster les constantes, on a écrit un logiciel avec lequel, partant d'un jeu de données pour ces constantes, on déplace le point représentatif de ces données dans leur espace de sorte à minimiser le χ^2 qui somme les carrés des écarts entre le potentiel calculé et le potentiel expérimental sur le jeu de données expérimentales disponible. L'algorithme utilisé est de type Hooke et Jeeves [RH1961], de sorte qu'aucune dérivée partielle de l'enthalpie libre n'a besoin d'être connue.

Le modèle est en bonne adéquation avec les données expérimentales, il s'est même trouvé être correct de manière prédictive sur deux points expérimentaux supplémentaires, mais les spécialistes du domaine ont estimé que la valeur ajustée pour l'enthalpie libre de formation du pôle $U_{4/3}Am_{4/3}O_{16/3}$ était anormalement élevée. On a, au moins, abouti à une piste d'investigation pour la suite de ces études.

2.3 Voisinage de la stoechiométrie - défauts ponctuels

Les écarts à la stoechiométrie induisent la présence, dans le matériau, de défauts ponctuels [RC1971]. En sur-stoechiométrie, on trouve des ions oxydes interstitiels (notés O_i'' en notation de Kröger-Vink) avec, dans leur voisinage, des cations plus oxydés que ceux du réseau idéal (par exemple un ion U^{5+} sur un site cationique - noté U_M). En sous-stoechiométrie on rencontre des lacunes anioniques (\square_O) accompagnées de cations réduits (Pu_M'). Ces défauts peuvent se regrouper en défauts plus complexes [MK2009], et vont avoir un impact sur de nombreuses propriétés du matériau y-compris sur les coefficients de diffusion.

La majorité de ces défauts étant chargée, la mesure de la conductivité électrique du matériau peut apporter des informations sur leur concentration. Des études de ce type ont été menées dans le département sur le matériau UO_2 (thèse de P. Ruella) [PR2001] puis UO_2 dopé chrome (thèse de M. Fraczkiewicz [MF2010]).

En vue de mieux connaître les défauts intervenant dans le $(U, Pu)O_2$, le stage de Mickael Grimois, que j'ai encadré (cf Annexe C, p. 133), avait pour but de modifier un porte-échantillons pour un four en boîte-à-gants du laboratoire afin de pouvoir y faire des mesures de conductivité électrique en température par une méthode 4 points. L'échantillon ayant une géométrie correspondant à

celle que l'on peut aisément fabriquer au laboratoire, de type pastille cylindrique, des simulations numériques ont été nécessaires pour calculer la densité de courant dans la pastille et, de là, sa résistance équivalente. La résolution numérique de l'équation de Poisson qui donne le potentiel électrique a été faite en éléments finis (de type P2) sous la forme d'une application parallèle C++ utilisant la librairie DiffpackTM. La parallélisation des calculs, nécessaire pour ces maillages d'environ 8 millions de nœuds, a consisté à découper les maillages à l'aide du logiciel METIS [GK1995] implémenté dans la "parallel Toolbox" de Diffpack. On a ainsi pu tester l'influence de paramètres tels que l'écartement entre les fils, la largeur de la zone de contact entre les fils et la pastille, ... sur la valeur de la résistance équivalente.

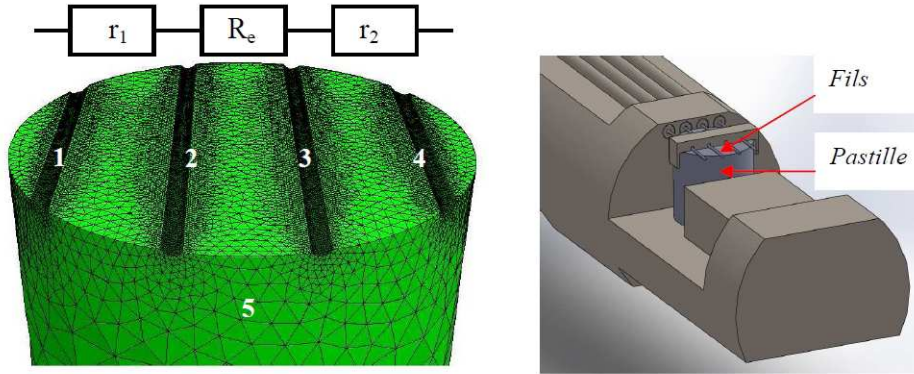


FIGURE 2.1 – À gauche : système étudié représenté avec les conditions aux limites. Au dessus : schéma électrique équivalent du système. À droite : situation expérimentale -Stage M. Grimoir

Le dispositif avait été testé en inactif (hors boîte-à-gants). Il a été repensé par un post-doctorant (S. Quetel-Weben) de manière à ce que les électrodes servant à faire passer un courant dans l'échantillon présentent une aire de contact avec l'échantillon supérieure à celle des deux autres électrodes.

Pour le modèle à l'échelle sub-granulaire que l'on a développé, le seul impact est que les coefficients de diffusion, les tensions de surface et les constantes élastiques auront une valeur qui sera celle fixée par l'écart à la stoechiométrie sans que cette grandeur n'apparaisse explicitement.

2.3.1 Équations de diffusion chimique pour les oxydes

En reprenant les termes de Tannhauser [DST1984], i.e. en appelant diffusion chimique la variation de l'écart à la stoechiométrie en oxygène seule et interdiffusion l'échange de cations entre deux oxydes, la diffusion chimique ne peut pas être traitée à l'aide des équations de Darken :

$$\begin{cases} D^{Dar} &= \frac{N_A D_B^I + N_B D_A^I}{1 + \frac{(1-f)N_A N_B (D_A^{Tr} - D_B^{Tr})^2}{f(N_A D_B^{Tr} + N_B D_A^{Tr})(N_A D_A^{Tr} + N_B D_B^{Tr})}} = (N_A D_B^I + N_B D_A^I) R \frac{d \ln(a_A)}{d \ln(N_A)} \\ R &= \end{cases} \quad (2.4)$$

où D^I est le coefficient de diffusion intrinsèque tandis que D^{Tr} est celui du traceur. En effet, Tannhauser montre que leur utilisation conduit à des aberrations du fait de l'hypothèse de Darken qui s'applique seulement à un système pour lequel le nombre total d'atomes par unité de volume est constant.

Dans le cas de $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$, le paramètre de maille, donc le nombre de sites par unité de volume, varie avec x et y , et la relation de Darken ne sera pas applicable pour une interdiffusion entre $(U_{1-y_A}Pu_{y_A})O_{2-x_A}$ et $(U_{1-y_B}Pu_{y_B})O_{2-x_B}$. Tannhauser propose un traitement correct des profils de diffusion par de tels couples.

2.3.2 Simulation de l'interdiffusion lors du frittage

Bien qu'actuellement le modèle à l'échelle subgranulaire ne simule pas la diffusion des éléments U, Pu et O, ce serait un aspect à prendre en compte pour le cas des combustibles contenant plusieurs actinides dont les précurseurs ne seraient pas de composition homogène (cas le plus fréquent aujourd'hui hormis les co-précipités de U et de Pu).

3

Spécificités liées à la cristallographie du matériau

Sommaire

3.1	Structure cristalline	49
3.2	Symétrie des propriétés élastiques	49
3.3	Symétrie des coefficients de diffusion	50
3.4	Symétrie de la tension de surface	50
3.5	Le facettage des grains	50
3.6	Conséquences sur les équations de conservation - spécificité des cristaux ioniques et de la symétrie cubique	52

3.1 Structure cristalline

$(U, Pu)O_2$, à haute température ($\gtrsim 800^\circ C$), forme une solution solide continue qui cristallise dans une structure de type fluorine (CaF_2) de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Bien que le système réticulaire soit cubique et corresponde en général à des propriétés proches de l'isotropie, il s'en écarte pour UO_2 en ce qui concerne les propriétés élastiques et de tension de surface. Il est probable que ces spécificités influent sur le premier stade du frittage.

3.2 Symétrie des propriétés élastiques

Le tenseur c_{ijkl} des constantes élastiques à 81 composantes se réduit à 21 pour tous les matériaux du fait de la symétrie du tenseur des déformations.

En symétrie cubique, l'invariance du réseau cristallin vis-à-vis des symétries du groupe ponctuel O_h réduit ce nombre à 3 qui sont notées c_{11} , c_{12} et c_{44} .

Cependant, comme mentionné au paragraphe 1.3.6 p. 65, pour le matériau $(U, Pu)O_2$, la symétrie n'est pas isotrope.

Dans le modèle à l'échelle sub-granulaire de frittage, on a choisi de garder 3 constantes élastiques pour pouvoir représenter le caractère non isotrope.

3.3 Symétrie des coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion, sont liés aux fréquences de saut des atomes vers les sites libres voisins de leur position courante [JP1990]. Leur déplacement est thermiquement activé du fait de la barrière d'énergie à franchir pour qu'un atome ou ion passe de sa position courante à une nouvelle position. Ils sont ainsi de la forme :

$$D = D_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.1)$$

Pour le coefficient de diffusion en volume la fréquence de saut pourrait varier selon la direction malgré la symétrie cubique, comme c'est le cas pour certains métaux cubiques centrés (exemple d'un mécanisme à une lacune où les modes de vibration qui rapprochent les plans (111) rapprochent les atomes des lacunes vers lesquelles ils se dirigent). Mais pour répondre à cette interrogation il faudrait d'une part connaître le spectre de phonons du matériau (comme par exemple pour UO_2 [ZAK1993]), et d'autre part, connaître le mécanisme de diffusion, ce qui est bien moins le cas, malgré quelques pistes données dans la littérature [SN2012]. Cependant, l'étude du facteur de Debye-Waller en diffraction de rayons X en fonction de la température [MC2012] montre que l'amplitude des vibrations est isotrope dans UO_2 , et ce, de la température ambiante jusqu'à 2000K, on peut donc s'attendre, pour UO_2 au moins, à une isotropie des coefficients de diffusion.

T(K)	481	2003
U_{11}	0,02724	0,0654
U_{22}	0,02724	0,0654
U_{33}	0,02724	0,0654

TABLE 3.1 – Amplitude des vibrations U_{ii} dans la direction i pour UO_2 en fonction de la température

3.4 Symétrie de la tension de surface

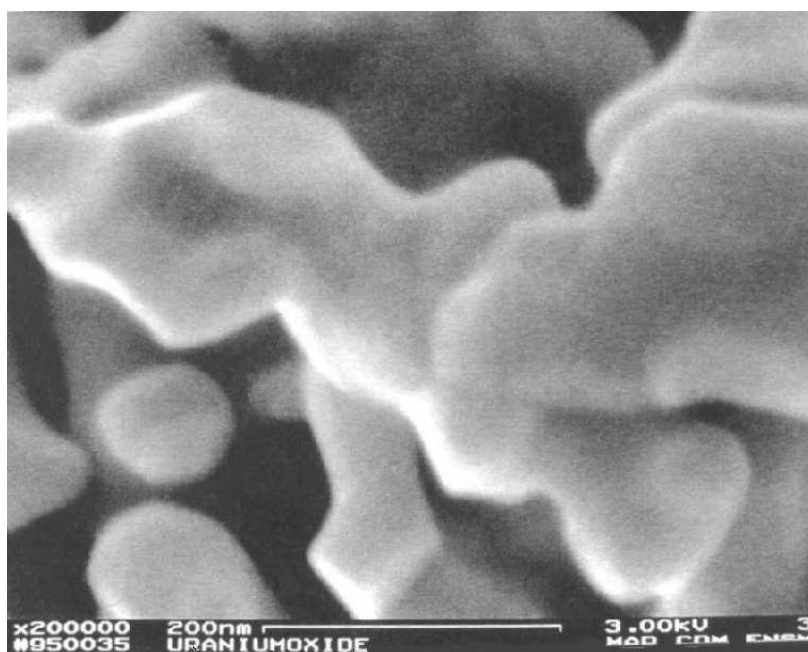
La littérature [ASB2012] donne les valeurs expérimentales et calculées de la tension de surface pour les familles de plans $\{100\}$ et $\{111\}$ (notée σ dans ce paragraphe pour reprendre les notations de [ASB2012]). Elles sont proches de l'unité mais peuvent varier dans un rapport compris entre 1 et 2.

T(K)	$\sigma_{100} \text{ } Jm^{-2}$	$\sigma_{111} \text{ } Jm^{-2}$	$\frac{\sigma_{100}}{\sigma_{111}}$
2200 (calcul)	$1,602 \pm 0,016$	$1,137 \pm 0,032$	$1,408 \pm 0,042$
1770 (exp.)		$0,9 \pm 0,2$	
300 (exp.)		$1,8 \pm 0,3$	

TABLE 3.2 – Tension de surface en fonction de l'orientation et de la température

3.5 Le facettage des grains

Les observations au MEB à effet de champ de UO_2 cru (avant frittage) montre des ponts préexistants entre particules avec des grains dont la surface est délimitée par des facettes qui

FIGURE 3.1 – UO_2 observé au MEB FEG (x200000)

reflètent la cristallographie du matériau. Cette morphologie particulière peut éventuellement être simplement due au précurseur de l'oxyde. Tant que la porosité ouverte reste importante, on peut penser que la morphologie des grains va avoir une influence sur leur vitesse de croissance. Au terme du frittage (lorsque la porosité occupe une faible fraction volumique et que les surfaces grain/grain sont plus importantes que les surfaces grain/gaz), il n'est pas évident que la forme de cuboctaèdre de Kelvin figure 3.2 observée, pour les grains de la dizaine à quelques dizaines de micromètres dans le matériau dense, sur les coupes céramographiques 3.3, soit liée aux propriétés cristallographiques plutôt qu'au simple nombre de premiers voisins d'un grain pour un matériau dans lequel les grains grossissent à la même vitesse dans toutes les zones du matériau (avec des modulations en fonction des variations de rayons des grains mais sans croissance anormale).

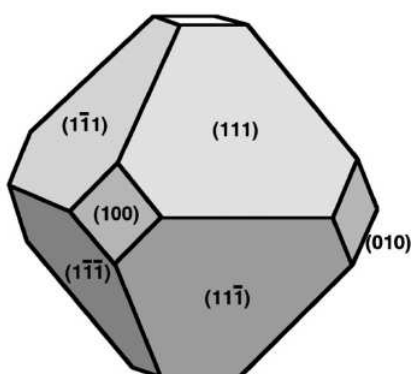


FIGURE 3.2 – Cuboctaèdre de Kelvin [MC2003]

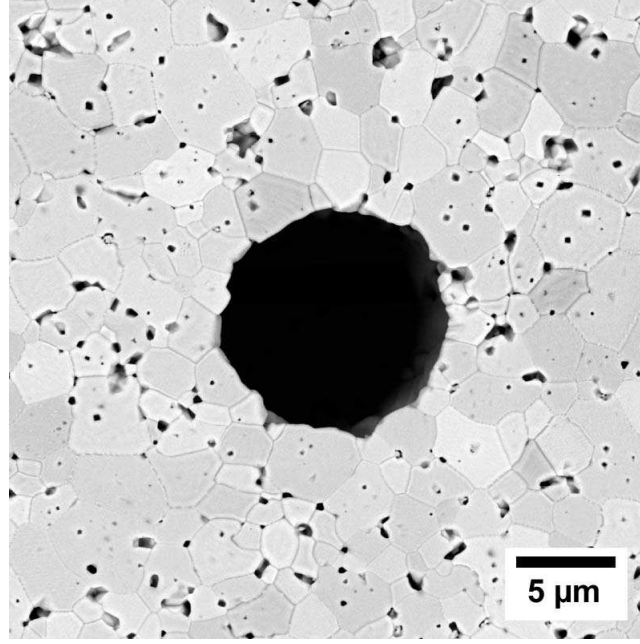


FIGURE 3.3 – Observation des grains de UO_2 au voisinage d'un macropore - thèse E.Girard

3.6 Conséquences sur les équations de conservation - spécificité des cristaux ioniques et de la symétrie cubique

Le solide est ionique et cristallisé, les cations sont localisés sur un sous-réseau cationique et les anions sur un, voire deux, sous-réseaux si l'on prend en compte les positions des ions O^{2-} données par Willis en diffraction de neutrons [BTW1964]. De même, les sous-réseaux de lacunes octaédriques et tétraédriques peuvent recevoir des ions interstitiels.

La composition chimique de la maille d'ordre 4 peut s'écrire sous une forme du type de celle utilisée dans [CG2008] :

$$\left\{ U'_M, U_M^x, U_{\dot{M}}, U_{\ddot{M}}, Pu_M^x, Pu_{\dot{M}}, \square_M^{4'} \right\}_4 \left\{ O_{i_1}'', \square_{i_1}^x \right\}_{64} \left\{ U_{i_2}^4, Pu_{i_2}^4, \square_{i_2}^x \right\}_4 \left\{ O_O^x, \square_{\ddot{O}} \right\}_8 \quad (3.2)$$

avec :

U'_M : uranium 3+ sur un site cationique,

U_M^x : uranium 4+ sur un site cationique,

$U_{\dot{M}}$: uranium 5+ sur un site cationique,

$U_{\ddot{M}}$: uranium 6+ sur un site cationique,

Pu_M^x : plutonium 4+ sur un site cationique,

$Pu_{\dot{M}}$: plutonium 3+ sur un site cationique,

$\square_M^{4'}$: lacune cationique,

O_{i_1}'' : ion oxyde sur un site interstitiel anionique (on confond les deux types de sites interstitiels anioniques décrits par Willis),

$\square_{i_1}^x$: site interstitiel anionique vide,

$U_{i_2}^4$: uranium 4+ sur un site interstitiel cationique (la littérature ne fait, cependant, état que de Pu en site interstitiel en conditions réductrices et à haute température),

$Pu_{i_2}^4$: plutonium 4+ sur un site interstitiel cationique,

$\square_{i_2}^x$: site interstitiel cationique vide,

$O_{\dot{O}}^x$: ion oxyde sur un site anionique, $\square_{\dot{O}}$: site anionique vide, $H_{\dot{O}}$: hydrogène atomique sur un site d'oxygène. Cette espèce, signalée par Sherman [DFS1989], est prise en compte : on suppose que l'hydrogène diffuse sous forme atomique dans les sites anioniques vacants dans le volume des grains de UO_2 .

Les équilibres solide-gaz, liés par exemple aux échanges d'oxygène, doivent alors être écrits en terme d'unité de structure. Un jeu d'unités de structure de base doit être choisi pour écrire ces bilans de réactions. Elles doivent être indépendantes et pouvoir représenter l'intégralité de la maille.

Par exemple, on peut choisir d'utiliser la base suivante d'unités de structure :

$$\begin{aligned}
U_1 &\equiv \{U_{\dot{M}} + U'_M - 2U_M^x\} \\
U_2 &\equiv \{U_{\ddot{M}} + 2U'_M - 3U_M^x\} \\
U_3 &\equiv \{Pu_M^x - U_M^x\} \\
U_4 &\equiv \{-U'_M + Pu'_M\} \\
U_5 &\equiv \{-4U'_M + 3U_M^x + V_M^{4'}\} \\
U_6 &\equiv \{-2U'_M + 2U_M^x + O_{i1}'' - V_{i1}^x\} \\
U_7 &\equiv \{4U'_M - 4U_M^x + U_{i2}^{4'} - V_{i2}^x\} \\
U_8 &\equiv \{4U'_M - 4U_M^x + Pu_{i2}^{4'} - V_{i2}^x\} \\
U_9 &\equiv \{2U'_M - 2U_M^x - O_{\dot{O}}^x + V_{\dot{O}}\} \\
U_{10} &\equiv \{2U'_M - 2U_M^x - O_{\dot{O}}^x + H_{\dot{O}}\}
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Cette description permet d'éviter des erreurs d'exposant dans la dépendance de la concentration des défauts ponctuels à la pression partielle d'oxygène.

Par ailleurs, une seconde conséquence du caractère cristallisé du matériau intervient quand on souhaite résoudre les équations de diffusion chimique ou d'interdiffusion. En effet, lorsqu'un joint de grain se déplace, le flux des espèces doit être nul au travers de cette interface dans le référentiel du joint de grain. Mais le matériau étant cristallisé, il faut que ce soit le flux des unités de constructions [JSK1987] qui soit nul. Une autre façon de le dire est que non seulement la conservation de la matière et de l'électroneutralité doivent être respectées mais aussi la conservation du nombre de sites par unité de volume. Cependant, jusqu'à présent, l'interdiffusion a été laissée de côté dans le modèle à l'échelle sub-granulaire.

4

Conclusion

Les spécificités des actinides qui peuvent influencer sur leur frittage sont soulignées. Ce sont leur caractère radioactif avec ses conséquences sur les bilans thermochimiques, leurs propriétés chimiques liées à leur nombre de charge élevé avec ses conséquences sur l'écart à la stœchiométrie en oxygène et, de là, sur les valeurs des coefficients d'interdiffusion, mais aussi la symétrie cristalline avec ses conséquences sur l'anisotropie mécanique (tout au moins à température ambiante sur UO_2). Une dernière propriété importante pour les équations de conservation mises en jeu pour traduire le bilan des flux de matière en mouvements d'interfaces est la cristalochimie avec la conservation du nombre de sites par unité de volume.

Troisième partie

Modèle développé à l'échelle sub-granulaire

1

Cas d'une composition chimique constante

Sommaire

1.1	Choix du modèle	59
1.2	Hypothèses du modèle	61
1.3	Effets de la courbure de surface	62
1.3.1	Calcul numérique de la courbure	62
1.3.2	Effet mécanique de la tension de surface	62
1.3.3	Conditions aux limites de type Neumann	63
1.3.4	Conditions algébriques	63
1.3.5	Résolution numérique du problème	65
1.3.6	Comportement élastique	65
1.4	Potentiel chimique généralisé	69
1.5	Évolution des interfaces entre sous-domaines	70
1.5.1	Modélisation des flux	70
1.5.2	Évolution des interfaces grain/gaz	70
1.5.3	Évolution des joints de grains	71
1.5.4	Calcul de la vitesse d'interface	72
1.5.5	Problème de la conservation de la matière	73
1.5.6	Problème de l'évolution de l'angle dièdre	74
1.5.7	Qualité du maillage de surface	76
1.6	Choix du pas de temps	76
1.7	Conclusion	77

1.1 Choix du modèle

Sous irradiation, les produits de fission gazeux peuvent migrer lentement en volume du cœur des grains vers les joints de grains, puis, plus rapidement, vers l'espace entre la pastille et la gaine. Dans ces conditions, le gaz joue alors le rôle d'une barrière thermique et freine le refroidissement du crayon combustible ou de l'aiguille par le caloporteur. La taille des grains du combustible à l'issue de la fabrication est ainsi un paramètre important de la microstructure du combustible.

Par ailleurs, ces produits de fission peuvent être piégés dans des porosités intragranulaires et leur répartition entre les pores et la matrice cristalline résulte d'un équilibre chimique. Cette porosité provient en partie de la porosité résiduelle à l'issue de la fabrication ($\sim 5\%$ en volume) et la maîtrise de sa distribution de taille est nécessaire.

Aussi a-t-on choisi de développer un modèle à l'échelle sub-granulaire du frittage. Par ailleurs, le moteur du frittage, qui est la variation du rayon de courbure à la surface des grains (surface libre et joints de grains) ne peut être appréhendée qu'à l'échelle sub-granulaire. Un des objectifs initiaux a aussi été d'utiliser des paramètres d'entrée pour le modèle qui soient des grandeurs mesurables par ailleurs sur la base d'expériences dédiées ne mettant pas elles-mêmes en jeu le frittage. C'est aussi une façon de s'assurer que l'on prend en compte les spécificités liées aux matériaux étudiés.

Les modèles classiques de frittage reposent sur l'hypothèse d'un seul phénomène (diffusion en volume, en surface, aux joints de grains, évaporation-condensation) à un instant donné. Toutefois, pendant le second stade du frittage, la densification a lieu alors que les grains grossissent et que la forme des pores s'arrondit. Pour certains matériaux les premier et second stades sont confondus. Aussi, le modèle proposé ici ne repose pas sur l'hypothèse d'un unique phénomène prépondérant à un instant donné.

À cette échelle, plusieurs types d'approches sont possibles, notamment des approches de type Monte-Carlo [VT2003], [MB2005], [SB2002], [SB2005] dans lesquelles le matériau est découpé en pixels en 2D, ou en voxels en 3D. Dans ces modèles, une énergie est attribuée à chacune des configuration de voxels servant à représenter la microstructure. Les voxels peuvent être déplacés selon certaines règles pour modifier l'interface grain/gaz. Une configuration est gardée lorsqu'elle conduit à une diminution de l'énergie du système. La courbure, par exemple, est prise en compte en comptant le nombre de voxels de type gaz contenus dans un cube de b^3 voxels où b est la taille de la zone servant à lisser la courbure. La relation entre les itérations de Monte-Carlo et le temps peut-être déterminée lorsqu'un seul phénomène diffusionnel intervient, elle est moins évidente lorsque ce n'est pas le cas.

Bruchon [JB2010], [JB2011], [JB2012], [JB2013] a développé un modèle pour un système mono-constituant de grains qui frittent, mais en laissant de côté la notion de joints de grains (i.e. les joints de grains existent à l'instant initial, mais ne sont plus pris en compte dans les instants ultérieurs).

La littérature contient d'autres approches, par exemple de type champ de phase, dans lesquelles on définit, pour chacun des grains une fonction qui vaut 1 à l'intérieur du grain et 0 à l'extérieur et qui passe continûment de 1 à 0 sur l'épaisseur δ_{GB} du joint de grain. Leur évolution reposent sur les équations de Ginzburg-Landau dépendant du temps [LQC1994]. Cette approche, qui utilise les dérivées partielles par rapport aux paramètres d'ordre de l'énergie libre totale, a été étendue récemment par Nestler [BN2005] au cas de la diffusion multicomposants avec des énergies de surface et des coefficients de diffusion anisotropes en prenant en compte l'apparition éventuelle de nouvelles phases.

Wakai a récemment proposé un modèle à l'échelle sub-granulaire [FW2011] qui considère à la fois la diffusion aux joints de grains et en surface pour simuler l'évolution de la forme des grains lors du frittage. Cette évolution repose sur le "surface evolve" de Brakke [KB1992]. Wakai a

proposé une approche théorique de l'évolution d'un agrégat de grains en tant que solution d'une équation tensorielle du viriel [FW2013].

Le modèle que nous avons développé [JL1999], [JL2001], [MA2006] est présenté dans sa formulation forte dans ce qui suit. Les algorithmes et les choix numériques reposent sur l'aide de Robert Boyer et de Kacem Saikouk du Centre de Mathématiques et d'Informatique de Marseille dont j'ai bénéficié au cours de ces années. Dans ce cadre, un contrat de collaboration scientifique avait été établi entre le Centre de Mathématiques et d'Informatique de Marseille et le CEA. Ces algorithmes ont été mis en place en vue d'une parallélisation ultérieure possible, et l'algorithme de décomposition de domaines de type Dirichlet-Neumann proposé a été programmé, utilisé dans une thèse encadrée (M. Ajdour [MA2006]), mais actuellement laissé provisoirement de côté au profit d'une résolution globale qui servira de référence aux autres méthodes de résolution.

1.2 Hypothèses du modèle

La simulation ne prend pas en compte le réarrangement des cristallites qui correspondrait à un glissement ou à un roulement des grains au niveau des cous qui les connectent à leurs voisins. Ceci signifie qu'une fois le contact entre deux grains établi, celui-ci demeure tout au long de la simulation, ou d'un frittage comportent un grand nombre de grains avec de fortes inhomogénéités initiales de répartition des grains. Ce phénomène serait essentiellement à prendre en compte dans le cas d'un frittage sous charge.

Les grains sont supposés être monocristallins même s'ils contiennent des défauts ponctuels éventuellement organisés en dislocations coins ou vis, en boucles de dislocations ou en joints de flexion. Lors de la montée en température lors du cycle de frittage ces défauts sont partiellement recuits sous l'effet de la diffusion en volume. Comme ce dernier phénomène est le plus lent des phénomènes de diffusion en phase solide, il est probable qu'une partie de ces défauts subsiste, cependant, lors du frittage. Les défauts ponctuels peuvent provenir par exemple d'un écart à la stoechiométrie dû à la pression partielle d'oxygène, leur association en défauts plus complexes à un dopage (par exemple Cr^{3+} dans la structure fluorine UO_2). Les dislocations peuvent être induites par les étapes de broyage et de pressage (pour cette dernière, typiquement, la pression appliquée est de l'ordre de $450MPa$ pour le cas du combustible nucléaire). Ainsi, aux grains monocristallins peuvent être associés 3 angles (ϕ, θ, ψ) pour relier l'orientation de leur réseau cristallin $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ aux axes du laboratoire $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$. On suppose que le frittage est libre, i.e. que la contrainte appliquée est suffisamment faible pour que les déformations des grains restent élastiques, même si la diffusion conduit à une déformation irréversible de l'ensemble. Le gradient d'énergie mécanique emmagasinée localement dans les grains est à l'origine de flux irréversibles de matière. Bien que les céramiques telles que UO_2 ou $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$ soient denses ($\sim 11g.cm^{-3}$) le poids n'a pas été pris en compte dans la simulation.

Pour illustrer le modèle et pour les tests actuels, le cas de deux grains au contact est considéré. La surface libre du grain 1 est notée Γ_1 , celle du grain 2 Γ_2 , le joint de grain $\Gamma_{1/2}$ et la ligne triple $\Delta_{1/2}$. Le volume des grains est noté Ω_i ($i = 1$ ou 2).

Chaque grain est considéré comme étant un milieu continu mais caractérisé par trois angles qui font le lien avec l'échelle atomique.

1.3 Effets de la courbure de surface

La courbure aux frontières d'un grain, que ce soient des surfaces libres ou des joints de grains, est à l'origine des variations de contraintes le long des contours des grains. La courbure agit sur la surface en exerçant une force $d\vec{f}$ de type Laplace sur un élément de surface dS . Sa résultante est normale à la surface.

$$d\vec{f} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \vec{n} dS \quad (1.1)$$

où R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux et \vec{n} la normale à la surface.

Dans le matériau constituant le combustible nucléaire cru, à l'issue du pressage, les agrégats sont constitués de 1 à 3 cristallites et la largeur des raies de diffraction montre que leur taille est de 0,1 à 0,3 micromètres. Au terme du frittage la taille des grains est de l'ordre de 10 micromètres. La tension de surface est de l'ordre de $1J \cdot m^{-1}$, ainsi, dans le matériau cru la contrainte en surface des grains est de l'ordre de $10MPa$. On voit que le moteur de la diffusion va être très sensible à la valeur de la courbure moyenne locale H définie par

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.2)$$

1.3.1 Calcul numérique de la courbure

Dans le cas d'une surface discrétisée l'évaluation de la courbure locale moyenne H est critique pour la bonne simulation de l'évolution de la surface. Diverses techniques ont été mises en œuvre et testées [MA2006] puis [MW2007]. Ce problème est très délicat et a fait l'objet de nombreux travaux relatés dans la littérature [TS2003] [DCS2003] ; c'est la pierre d'angle de l'évolution de la surface. Au final, nous nous sommes tournés vers une bibliothèque numérique spécialisée, la bibliothèque Computational Geometry Algorithms Library (CGAL [AF1996]) en utilisant plus particulièrement l'application *Jet_fitting_3D* [FC2008]. Elle ajuste, au sens des moindres carrés, pour chacun des nœuds pour lequel on souhaite calculer H (ceux appartenant à la frontière des grains), à partir des coordonnées d'un ensemble de plus proches voisins, une forme de Monge. Cette dernière s'écrit dans un repère où l'axe des z est dirigé par la normale sortante du grain et dont l'origine est le nœud considéré.

$$z(x, y) = \frac{1}{2}(k_1x^2 + k_2y^2) + \frac{1}{6}(b_0x^3 + 3b_1x^2y + 3b_2xy^2 + b_3y^3) + \sqrt{x^2 + y^2}^2 \epsilon(x, y) \quad (1.3)$$

Le nombre de couches de premiers voisins à prendre en compte pour un nœud donné est un paramètre critique. Si le nombre de couches de voisins est trop petit les informations de courbure liées au calcul à l'issue d'un pas de temps seront bruitées, s'il est trop grand ces informations de courbure seront trop moyennées. Dans les deux cas les flux de matière liés à ces variations de courbure ne seront pas corrects.

1.3.2 Effet mécanique de la tension de surface

L'équilibre quasi-statique des forces s'écrit dans l'hypothèse des petites déformations à l'aide de l'équation de Navier-Lamé :

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + \rho f_i = 0, i \in \{1, \dots, 3\} \quad (1.4)$$

où σ_{ij} désigne la composante ij du tenseur des contraintes et ρ la masse volumique du solide. Cette approche, de type petites déformations, est adaptée car il s'agit seulement de rendre compte de la densité d'énergie élastique emmagasinée dans le solide à chaque instant, la déformation globale, qui elle est importante ($\frac{\Delta L}{L_0} \simeq -15\%$) entre le début et la fin du frittage est due non pas à l'élasticité mais à la déformation liée aux flux irréversibles de matière.

1.3.3 Conditions aux limites de type Neumann

Une partie des conditions de fermeture du problème sont des conditions aux limites de type von Neumann.

Pour une interface grain/gaz elles traduisent une force de Laplace exercée localement à la surface du fait des contraintes liées à la courbure ainsi que la pression du gaz-procédé :

$$\overline{\sigma}(\vec{n}) \cdot \vec{n} = -p_{gaz} - 2\gamma_{SV}H_{SV} \quad (1.5)$$

L'indice $_{SV}$ désignant l'interface grain/gaz (solid/vapor en anglais).

Pour une interface grain/grain elles traduisent une force de Laplace exercée localement à la surface du fait des contraintes liées à la courbure ainsi que la contrainte exercée par le grain voisin au contact :

$$\overline{\sigma}_1(\vec{n}_1) \cdot \vec{n}_1 = \overline{\sigma}_2(\vec{n}_1) \cdot \vec{n}_1 - 2\gamma_{GB}H_{GB} \quad (1.6)$$

L'indice $_{GB}$ désignant l'interface grain/grain (grain boundary en anglais), et l'indice de σ désignant le domaine (au sens mathématique du terme, ce qui correspond au grain) pour lequel σ a été calculé.

1.3.4 Conditions algébriques

Les autres conditions de fermeture sont de type algébrique et permettent d'éliminer les mouvements de corps rigide de l'ensemble des solutions du problème.

Les forces extérieures au système, constitué d'un ensemble de grains (ici deux) au contact en cours de frittage, sont le poids, la réaction du support et les forces de pression en surface, les deux premières ne sont pas prises en compte ici.

Effet des forces de pression

On suppose que la zone de contact entre l'assemblée de grains et le support est de mesure nulle de sorte que le gaz soit au contact sur toute la surface de l'ensemble des deux solides. Cela peut être vrai au début du frittage, par contre, lorsque celui-ci est suffisamment avancé, la zone de contact avec le support est probablement étendue.

On montre, sur l'exemple 2D, que la somme des forces de pression appliquées à la surface est de résultante nulle.

On considère un solide (une assemblée de grains au contact) de contour continu fermé (les joints de grains sont, pour cette partie du raisonnement, des frontières internes au solide) avec une origine O sur le contour et une abscisse curviligne s . La force de pression exercée sur un élément de contour de longueur ds s'écrit :

$$d\vec{f} = -\left(\gamma \frac{1}{\rho(s)} + p_0\right) ds \vec{n}(s) = -\gamma t(s) - p_0 \vec{n}(s) \quad (1.7)$$

soit, en sommant sur tout le contour :

$$\vec{f} = -\gamma \int_0^L \vec{t}(s) ds - p_0 \int_0^L \vec{n}(s) ds \quad (1.8)$$

Le contour étant fermé le premier terme est nul, tandis que pour le second :

$$-p_0 \int_0^L \vec{n}(s) ds = \iint_S \vec{\nabla}(p) dS \quad (1.9)$$

Si le solide est incompressible, la pression est constante $p = p_0$ dans le solide et le dernier terme s'annule.

La somme des forces appliquées à l'ensemble des grains en contact est nulle.

On démontre aussi que **le moment, par rapport à un point, des forces de pression et de tension de surface s'annule si ce point est le centre de gravité du solide.**

Conséquences sur le champ de déplacements

Si l'on considère une transformation élastique du solide dans laquelle le champ de déplacements passe de $\vec{0}$ à \vec{u} , la somme des forces étant nulle à chaque instant, le centre de gravité garde sa vitesse initiale qui est nulle.

Par ailleurs, le moment des déplacements par rapport au centre de gravité reste lui aussi nul.

Propriétés du champ de déplacements

L'absence de translation du centre de gravité des deux grains donne en notant :

G le centre de gravité après déformation devient G'

M un point du solide qui devient après déformation M' tel que $\overrightarrow{MM'} = \vec{u}$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \iiint_{\Omega_1 \cup \Omega_2} \rho \overrightarrow{GM} d\tau &= \vec{0} \quad (\text{definition de } G) \\ \iiint_{\Omega_1 \cup \Omega_2} \rho \overrightarrow{G'M'} d\tau &= \vec{0} \quad (\text{definition de } G') \\ \frac{\overrightarrow{\Omega_1 \cup \Omega_2}}{G G'} &= \vec{0} \quad (\text{centre de gravite immobile}) \end{array} \right. \quad (1.10)$$

où ρ est la masse volumique du matériau que l'on peut supposer pratiquement constante (solide quasi-incompressible). Ainsi :

$$\iiint_{\Omega_1 \cup \Omega_2} \vec{u} d\tau = \vec{0} \quad (1.11)$$

L'absence de rotation des deux grains autour du centre de gravité donne :

$$\iiint_{\Omega_1 \cup \Omega_2} \overrightarrow{GM} \wedge \vec{u} d\tau = \vec{0} \quad (1.12)$$

Autre justification des conditions algébriques de fermeture

Lorsque l'on s'intéresse à une assemblée de grains au contact qui frittent, on peut imaginer que pour observer l'état de ce système à un instant donné on le tourne et/ou on l'approche ou on l'éloigne de l'observateur. Il n'empêche que les distances en angles relatifs entre deux points du système resteront inchangés. Pour traduire cette invariance on peut définir une relation d'équivalence \mathcal{R} entre deux solides \mathcal{S} et \mathcal{S}' disant qu'ils sont identiques s'il existe un torseur de vecteur de translation \vec{I} et de vecteur de rotation $\vec{\omega}$ tels que :

$$\overrightarrow{G'M'} = \vec{I} + \overrightarrow{GM} \wedge \vec{\omega} \quad (1.13)$$

\vec{I} et $\vec{\omega}$ sont alors donnés par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{I} \\ \vec{\omega} \end{array} \right. = \left\{ \begin{array}{l} \overrightarrow{GG'} \\ -\frac{\overrightarrow{GM} \wedge (\overrightarrow{MM'} - \vec{I})}{GM^2} + k\overrightarrow{GM}, k \in \mathbb{R} \end{array} \right\} \quad (1.14)$$

En fait, on s'intéresse seulement à l'ensemble quotient de solutions modulo la relation d'équivalence \mathcal{R} disant qu'il existe un torseur $(\vec{I}, \vec{\omega})$ amenant le solide solution du problème d'élasticité sur un autre solide lui aussi solution.

1.3.5 Résolution numérique du problème

Le champ de déplacements \vec{u} est calculé par la méthode des éléments finis, à l'aide d'éléments de type P_2 , afin que les dérivées secondes de \vec{u} , qui sont à l'origine des flux, soient non nulles.

La formulation faible pour un grain isolé avec des conditions aux limites de type Neumann s'obtient en intégrant par parties 1.4 :

$$\forall w \in \{\text{champs admissibles}\} \quad \iiint_{\Omega_1 \cup \Omega_2} (\text{div}(\sigma) + \rho \vec{f}) \cdot \vec{w} \, d\tau = 0 \quad (1.15)$$

soit :

$$\forall w \in \{\text{champs admissibles}\} \quad \iiint_{\Omega_1 \cup \Omega_2} (\bar{\sigma} : \bar{\epsilon}[\vec{w}]) \, dV = \iint_{\partial(\Omega_1 \cup \Omega_2)} (\bar{\sigma} \cdot \vec{n}) \cdot [\vec{w}] \, dV \quad (1.16)$$

1.3.6 Comportement élastique

Le comportement élastique du matériau cubique (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) se traduit par un tenseur élastique à 3 coefficients indépendants c_{11} , c_{12} et c_{44} dans le repère des axes du cristal, i.e. d'un grain donné (en notations de Voigt) :

$$\bar{\bar{c}} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (1.17)$$

Pour UO_2 [SRP2009], à température ambiante, le cas cubique est très éloigné du cas isotrope, pour lequel on aurait $c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$.

En effet,

$$\begin{cases} c_{11} &= 389 - 396 GPa \\ c_{12} &= 119 - 121 GPa \\ c_{44} &= 59,7 - 64,1 GPa \end{cases} \quad (1.18)$$

Le cas cubique a été implémenté dans le logiciel que l'on a développé ("Salammbô" - écrit en C++), bien que la constante c_{44} ait été ajustée à partir des valeurs de c_{11} et de c_{12} pour correspondre au cas isotrope, ceci à des fins de test.

La loi de comportement élastique s'écrit :

$$\bar{\sigma} = \bar{\bar{c}} : \bar{\epsilon} \quad (1.19)$$

avec : $\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$

Chaque grain g a une orientation $(\phi^g, \theta^g, \psi^g)$ qui lui est propre, ce qui va impacter, dans la cas d'une symétrie cubique non isotrope, les équations de l'équilibre mécanique (quasi-statique). Ces dernières s'écrivent, en fonction des déplacements seuls, dans le référentiel des axes du cristal :

$$\begin{cases} c_{11} \frac{\partial^2 u_1^g}{\partial x_1^2} + c_{12} \frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_1^g \partial x_2^g} + c_{12} \frac{\partial^2 u_3^g}{\partial x_1^g \partial x_3^g} + \frac{1}{2} c_{44} \left(\frac{\partial^2 u_1^g}{\partial x_1^g \partial x_2^g} + \frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_1^g \partial x_3^g} \right) + \frac{1}{2} c_{44} \left(\frac{\partial^2 u_1^g}{\partial x_1^g \partial x_3^g} + \frac{\partial^2 u_3^g}{\partial x_1^g \partial x_2^g} \right) = 0 \\ \frac{1}{2} c_{44} \left(\frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_2^g \partial x_1^g} + \frac{\partial^2 u_1^g}{\partial x_2^g \partial x_3^g} \right) + c_{12} \frac{\partial^2 u_1^g}{\partial x_2^g \partial x_1^g} + c_{11} \frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_2^2} + c_{12} \frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_2^g \partial x_3^g} + \frac{1}{2} c_{44} \left(\frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_2^g \partial x_3^g} + \frac{\partial^2 u_3^g}{\partial x_2^g \partial x_1^g} \right) = 0 \\ \frac{1}{2} c_{44} \left(\frac{\partial^2 u_3^g}{\partial x_3^g \partial x_1^g} + \frac{\partial^2 u_1^g}{\partial x_3^g \partial x_2^g} \right) + \frac{1}{2} c_{44} \left(\frac{\partial^2 u_3^g}{\partial x_3^g \partial x_2^g} + \frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_3^g \partial x_1^g} \right) + c_{12} \frac{\partial^2 u_1^g}{\partial x_3^g \partial x_1^g} + c_{12} \frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_3^g \partial x_2^g} + c_{11} \frac{\partial^2 u_3^g}{\partial x_3^2} = 0 \end{cases} \quad (1.20)$$

L'expression du système d'équations utile pour le code développé est celle dans le repère du laboratoire.

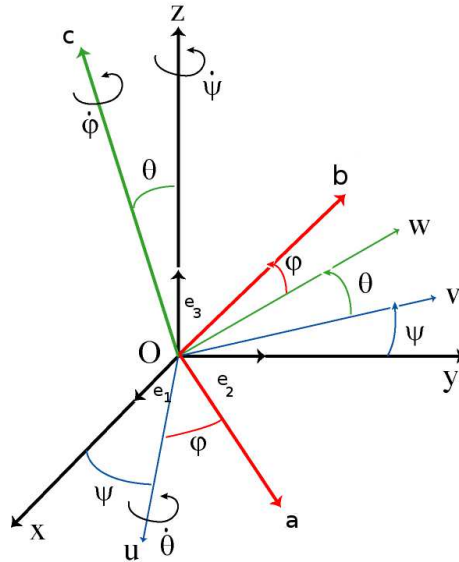


FIGURE 1.1 – Axes du laboratoire et du cristal

On note $c'_{\alpha\beta\gamma\delta}$ les composantes du tenseur élastique du grain g dans le repère du laboratoire et

gP la matrice de passage du repère du laboratoire à celui du grain g (pour les changements de référentiel les notations de Voigt ont été évitées).

$$c'_{\alpha\beta\gamma\delta} = c_{ijkl} {}^gP_{\alpha}^i {}^gP_{\beta}^j {}^gP_{\gamma}^k {}^gP_{\delta}^l \quad (1.21)$$

où les i, j, k, l sont les indices des lignes de la matrice de passage. On précise la matrice de passage [LA2002] :

$$\begin{pmatrix} \cos(\psi^g)\cos(\phi^g) - \sin(\phi^g)\sin(\psi^g)\cos(\theta^g) & -\sin(\psi^g)\cos(\phi^g) - \sin(\psi^g)\cos(\phi^g)\cos(\theta^g) & \sin(\theta^g)\sin(\psi^g) \\ \cos(\phi^g)\sin(\psi^g) + \cos(\psi^g)\sin(\phi^g)\cos(\theta^g) & -\sin(\phi^g)\sin(\psi^g) + \cos(\phi^g)\cos(\theta^g)\cos(\psi^g) & -\sin(\theta^g)\cos(\psi^g) \\ \sin(\phi^g)\sin(\theta^g) & \cos(\psi^g)\sin(\theta^g) & \cos(\theta^g) \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

L'angle $\psi^g = (\vec{x}_0, \vec{u})$, compté autour de \vec{z} , est la précession, l'angle $\theta^g = (\vec{z}, \vec{c})$, compté autour de \vec{u} , la nutation, l'angle $\phi^g = (\vec{u}, \vec{a})$, compté autour de \vec{c} , la rotation propre.

Le système d'équations différentielles s'écrit, lors de ce changement de repère :

$$\forall M \in \Omega^g, \begin{cases} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 C_{ijk1} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_k} \Big|_M d\tau = 0 \\ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 C_{ijk2} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_k} \Big|_M d\tau = 0 \\ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 C_{ijk3} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_k} \Big|_M d\tau = 0 \end{cases} \quad (1.23)$$

avec $C_{ijkl} = \frac{1}{2}c'_{ljik} + \frac{1}{2}c'_{ljk i}$

Formulation faible du problème mécanique

La composante $i \in \{1, \dots, 3\}$ du champ u est développée sur une base de polynômes du second degré N^c avec comme coordonnées les valeurs U_i^c de la fonction aux nœuds du maillage :

$$u_i = \sum_{c=1}^{10} U_i^c N^c(x_1, x_2, x_3) \quad (1.24)$$

L'intégration sur un tétraèdre K d'un maillage \mathcal{T} du sous-domaine Ω^g , ($g \in \{1, 2\}$ représentant le numéro du grain), conduit au système :

$$\forall K \in \mathcal{T}_{\Omega^g}, \forall M \in K \begin{cases} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \iiint_{\mathcal{T}} C_{ijk1} N^b \sum_c U_i^c \frac{\partial^2 N^c}{\partial x_j \partial x_k} \Big|_M d\tau = 0 \\ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \iiint_{\mathcal{T}} C_{ijk2} N^b \sum_c U_i^c \frac{\partial^2 N^c}{\partial x_j \partial x_k} \Big|_M d\tau = 0 \\ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \iiint_{\mathcal{T}} C_{ijk3} N^b \sum_c U_i^c \frac{\partial^2 N^c}{\partial x_j \partial x_k} \Big|_M d\tau = 0 \end{cases} \quad (1.25)$$

en intégrant par parties :

$$\forall b \in \{1, \dots, 10\} \begin{cases} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_c C_{ijk1} N^b U_i^c \left[\iiint_{\mathcal{K}} \frac{\partial N^b}{\partial x_j} \frac{N^c}{\partial x_k} - \iint_{\partial \mathcal{K}} N^b \frac{\partial N^c}{\partial n} \right] d\tau = 0 \\ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_c C_{ijk2} N^b U_i^c \left[\iiint_{\mathcal{K}} \frac{\partial N^b}{\partial x_j} \frac{N^c}{\partial x_k} - \iint_{\partial \mathcal{K}} N^b \frac{\partial N^c}{\partial n} \right] d\tau = 0 \\ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_c C_{ijk3} N^b U_i^c \left[\iiint_{\mathcal{K}} \frac{\partial N^b}{\partial x_j} \frac{N^c}{\partial x_k} - \iint_{\partial \mathcal{K}} N^b \frac{\partial N^c}{\partial n} \right] d\tau = 0 \end{cases} \quad (1.26)$$

Les éléments de matrice élémentaire ${}^e A_{rs}^{ij}$ sont calculés dans le logiciel que l'on a développé :

$${}^e A_{ij}^{rs} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{s=1}^d \sum_{l,m=1}^d \sum_{j=1}^n c_{rslm} u_j^l N_{j,m} N_{i,s} + \sum_{s=1}^d \sum_{l,m=1}^d \sum_{k=1}^n c_{rslm} u_k^m N_{k,l} N_{i,s} \right\} \quad (1.27)$$

ainsi que les termes du membre de droite associés :

$${}^e F_i = \sum_{s=1}^d \iint_{\Gamma} \sum_{l,m=1}^d \frac{1}{2} c_{rslm} \left(\sum_{j=1}^n u_j^l N_{j,m} + \sum_{k=1}^n u_k^m N_{k,l} \right) N_{i,s} d\Omega \quad (1.28)$$

Après assemblage le système est du type :

$$Au = F \quad (1.29)$$

ou, si l'on sépare les termes ne mettant en jeu que les valeurs de \vec{u} sur les noeuds de Ω_i qui n'appartiennent pas au joint de grain Γ :

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{1\Gamma} \\ A_{1\Gamma}^t & A_{\Gamma\Gamma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1 \\ U_{\Gamma} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_{\Gamma} \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

On calcule à tour de rôle et séparément, pour chacun des deux grains, les éléments de matrice A et F dans notre application, en utilisant les fonctions de la bibliothèque d'éléments finis diffpack, en s'arrêtant, à chaque fois, au stade de l'assemblage. Les conditions de non-translation 1.11 et de non-rotation 1.12 s'expriment aussi sous forme matricielle avec \vec{U} le vecteur des inconnues aux noeuds du maillage :

$$(B)(U) = (0) \quad (1.31)$$

Cette dernière relation correspond à 6 équations scalaires qui sont des contraintes imposées au champ \vec{u} .

On a choisi ici de les imposer au sens des moindres carrés, en se donnant un vecteur d'inconnues supplémentaires (des paramètres de Lagrange) $L \in \mathbb{R}^6$, pour obtenir le système d'équations :

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{1\Gamma} & 0 & B_{11}^t \\ A_{1\Gamma}^t & A_{\Gamma\Gamma} & A_{2\Gamma}^t & B_{1\Gamma}^t + B_{2\Gamma}^t \\ 0 & A_{2\Gamma} & A_{22} & B_{22}^t \\ B_{11} & B_{1\Gamma} + B_{2\Gamma} & B_{22} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1 \\ U_{\Gamma} \\ U_2 \\ L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_{\Gamma} \\ F_2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.32)$$

Afin d'améliorer le conditionnement du système, une méthode de Lagrangien augmenté pourrait être mise en œuvre (méthode de Fortin [MF1982]) où r est un facteur de pondération. Le système devient alors :

$$\left\{ \begin{pmatrix} A_{11} & A_{1\Gamma} & 0 \\ A_{1\Gamma}^t & A_{\Gamma\Gamma} & A_{2\Gamma}^t \\ 0 & A_{2\Gamma} & A_{22} \end{pmatrix} + r \begin{pmatrix} B_{11}^t B_{11} & B_{11}^t (B_{1\Gamma} + B_{2\Gamma}) & B_{11}^t B_{22} \\ (B_{1\Gamma}^t + B_{2\Gamma}^t) B_{11} & (B_{1\Gamma}^t + B_{2\Gamma}^t) (B_{1\Gamma} + B_{2\Gamma}) & (B_{1\Gamma}^t + B_{2\Gamma}^t) B_{22} \\ B_{22}^t B_{11} & B_{22}^t (B_{1\Gamma} + B_{2\Gamma}) & B_{22}^t B_{22} \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} U_1 \\ U_{\Gamma} \\ U_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_{11}^t \\ B_{1\Gamma} + B_{2\Gamma} \\ B_{22}^t \end{pmatrix} (L)^n = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_{\Gamma} \\ F_2 \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

L^0 est obtenu en résolvant le système sans Lagrangien augmenté de solution U^0 . Ensuite L^{n+1} est donné par :

$$L^{n+1} = L^n + \rho_n B U^n \text{ with } 0 < \rho_n < 2r \quad (1.34)$$

Le Lagrangien non augmenté a été utilisé jusqu'à présent.

La traction exercée sur un élément σ ($\sigma = K \cap (\partial\Omega_1 \cup \Omega_2)$) de surface s'écrit :

$$\vec{F}_\sigma = \iint_{\sigma} \left(-p - \gamma_\Sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right) \vec{n}_\Sigma dS \quad (1.35)$$

1.4 Potentiel chimique généralisé

La partie élastique du potentiel chimique généralisé peut être exprimée au moyen du tenseur des contraintes [MA2006], c'est ce qui est présenté dans ce paragraphe. Le travail des forces élastiques par unité de volume a pour expression :

$$dW = \sigma_{ij} du_{ik} \quad (1.36)$$

La quantité de chaleur reçue par ce même élément de volume :

$$\delta Q = T dS \quad (1.37)$$

L'énergie interne par unité de volume s'écrit :

$$dU = \delta Q + dW = T dS + \sigma_{ij} du_{ik} \quad (1.38)$$

et comme $F=U-TS$ il vient :

$$dF = dU - T dS - S dT = -S dT + \sigma_{ij} du_{ik} \quad (1.39)$$

De

$$G = F - \sigma_{ij} u_{ik} \quad (1.40)$$

on déduit :

$$dG = -\sigma_{ik} du_{ik} - u_{ik} d\sigma_{ik} - S dT + \sigma_{ik} du_{ik} = -u_{ik} d\sigma_{ik} - S dT \quad (1.41)$$

Comme on travaille à température constante à chaque pas de temps (équilibre quasi-isotherme) :

$$dG = -u_{ik} d\sigma_{ik} \quad (1.42)$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_T = \mu_{\text{élastique}} = -u_{ik} \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial n} \quad (1.43)$$

où n représente le nombre de moles de l'espèce chimique dont on calcule le potentiel chimique. Le potentiel chimique généralisé d'origine élastique s'écrit alors :

$$\mu_{\text{élastique}} = -\frac{1}{2} \Theta (\epsilon : \sigma) \quad (1.44)$$

soit, en terme de contraintes seulement à l'aide de la matrice de complaisance s :

$$\mu_{\text{élastique}} = -\frac{1}{2} \Theta (\sigma : s : \sigma) \quad (1.45)$$

Le potentiel chimique généralisé total prend non seulement en compte l'énergie élastique mais aussi le travail des forces de pression soit :

$$\mu_{total} = -\frac{tr(\sigma)}{3}\Theta - \frac{1}{2}\Theta(\sigma : s : \sigma) \quad (1.46)$$

Les relations d'Onsager ([LO1931-1], [LO1931-2]) donnent une proportionnalité entre les flux et leur cause :

$$\vec{J} = -L\vec{\nabla}\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad (1.47)$$

En identifiant (1.47) à la première loi de Fick exprimée en termes de concentration, qui fait intervenir le coefficient de diffusion D :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}c \quad (1.48)$$

et en faisant l'hypothèse d'une loi de Raoult pour le comportement de la solution solide ($\mu = \mu^0 + RT\ln(c)$), on obtient une relation entre L et D [MA2006] :

$$L = \frac{D}{R\Theta} \quad (1.49)$$

où R est la constante des gaz parfaits et Θ le volume molaire. On peut ainsi, par la suite, utiliser dans 1.47 cette expression de L avec, pour μ , le potentiel chimique généralisé total.

1.5 Évolution des interfaces entre sous-domaines

1.5.1 Modélisation des flux

On définit un flux en volume dans chacun des grains, noté \vec{j}_V^g . Il est défini dans le cœur du grain sauf la demi-épaisseur $\delta_{GB}/2$ du joint de grain et l'épaisseur δ_S de la surface libre, comme représenté sur la figure 1.2. De plus, on a défini des flux au joint de grains $\vec{j}_{V,GB}^g$, pour chacun des grains en vis-à-vis, liés chacun au gradient de potentiel chimique dans la demi-épaisseur du joint de grains. On décompose ce flux au joint de grains pour le grain g , en deux termes ; l'un tangentiel au joint de grains \vec{j}_{GB}^g et l'autre perpendiculaire : $\vec{j}_{GB}^{\perp g}$. Sa partie tangentielle vérifie :

$$\vec{j}_{GB}^g = -\frac{\delta_{GB}}{2}D_{GB}\vec{\nabla}_S c^g \quad (1.50)$$

où c^g est la concentration dans la couche de surface et définit ainsi le coefficient de diffusion au joint de grains.

1.5.2 Évolution des interfaces grain/gaz

L'équation de conservation de la matière (seconde loi de Fick) consiste à dire que le flux est nul au travers de l'interface dans le repère de l'interface. Les flux \vec{J}_S et \vec{J}_S^\perp sont définis de manière analogue à \vec{J}_{GB} et \vec{J}_{GB}^\perp . Soit \vec{n} le vecteur normal sortant à la surface lissée en un point M donné, pour un solide incompressible la seconde loi de Fick conduit à [MA2006] :

$$\iint_S \vec{V}_{int} \cdot \vec{n} dS = \Theta \iint_S \left(\vec{j}_S^\perp \cdot \vec{n} + \text{div}_S(\vec{j}_S) \right) dS \quad (1.51)$$

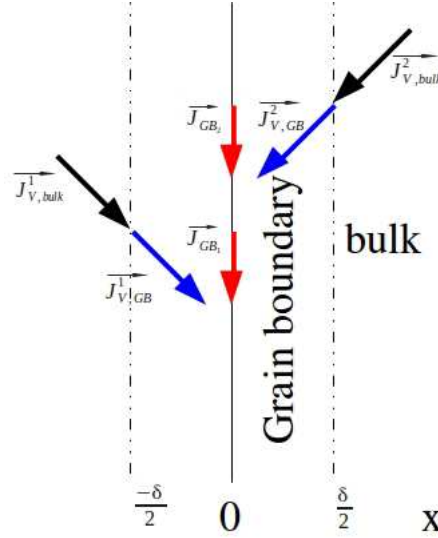


FIGURE 1.2 – Flux utilisés dans le modèle

avec Θ le volume molaire.

Dans le cas où le solide serait compressible la conservation de la masse s'écrirait :

$$\iint_S \rho \vec{V}_{int} \cdot \vec{n} dS = M \iint_S \left(\vec{j}_S^1 \cdot \vec{n} + \text{div}_S (\vec{j}_S) \right) dS \quad (1.52)$$

avec M la masse molaire.

L'opérateur div_S met en jeu des dérivées partielles par rapport à une surface pour laquelle on ne dispose pas d'équation (sauf éventuellement à $t = 0$) et qui n'est pas paramétrée ; la relation entre la métrique de surface et celle d'espace n'est pas évidente à prendre en compte. Les flux de surface et aux joints de grains font intervenir eux-mêmes un second opérateur de surface ; $\vec{\nabla}_S$:

$$\vec{j}_S = -\delta_S D_S \vec{\nabla}_S (c_S) \quad (1.53)$$

Ces opérateurs sont utilisés en particulier en mécanique des coques [JG1999].

1.5.3 Évolution des joints de grains

Aux joints de grains, l'équation de conservation de la matière devient, pour un solide incompressible, [MA2006] :

$$\iint_S \vec{V}_{int} \cdot \vec{n} dS = \Theta \iint_S \left(\left(\vec{j}_{GB}^{11} + \vec{j}_{GB}^{12} \right) \cdot \vec{n} + \text{div}_S \left(\vec{j}_{GB}^1 - \vec{j}_{GB}^2 \right) \right) dS \quad (1.54)$$

avec Θ le volume molaire.

Soit, pour un solide compressible :

$$\iint_S \rho \vec{V}_{int} \cdot \vec{n} dS = M \iint_S \left(\left(\vec{j}_{GB}^{11} + \vec{j}_{GB}^{12} \right) \cdot \vec{n} + \text{div}_S \left(\vec{j}_{GB}^1 - \vec{j}_{GB}^2 \right) \right) dS \quad (1.55)$$

1.5.4 Calcul de la vitesse d'interface

Les équations de la vitesse des interfaces montrent qu'il est nécessaire de savoir calculer le flux volumique \vec{J}_V ainsi que la divergence surfacique du flux de surface. Il n'est donc pas nécessaire de savoir exprimer les flux de surface eux-mêmes.

L'expression du flux en volume est simple [MA2006] :

$$\forall k \in \{1, 2, 3\}, j_k = \frac{D_V}{3RT} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \sigma_i}{\partial x_k} + \frac{D_V}{2RT} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 s_{ij} \left(\sigma_i \frac{\partial \sigma_j}{\partial x_k} + \sigma_j \frac{\partial \sigma_i}{\partial x_k} \right) \quad (1.56)$$

où s est la matrice de complaisance (inverse de celle d'élasticité).

Le flux de la divergence surfacique est donné par la circulation du vecteur de flux en surface. Si l'on s'intéresse à un des termes de cette circulation, celui correspondant à l'intégration le long de l'arête $[AB]$ du triangle de la figure 1.3, et pour seulement les termes d'origine élastique, alors, [MA2006] :

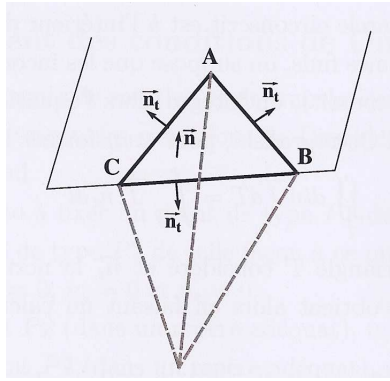


FIGURE 1.3 – Représentation d'un tétraèdre de l'interface

$$\int_{[AB]} \vec{J}_{interface} = l_{AB} \frac{D_{interface}}{2RT} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 s_{ij} \underbrace{\vec{\nabla}_S (\sigma_i \sigma_j) \cdot \vec{n}_{AB}}_{C_{AB}} \quad (1.57)$$

Une méthode qui avait été utilisée dans le cadre des travaux de M. Ajdour pour estimer C_{AB} était d'utiliser la valeur de $\sigma_i \sigma_j$ au centre du cercle circonscrit au triangle, au milieu de l'arête $[AB]$ et au centre du cercle circonscrit au triangle voisin d'arête commune $[AB]$.

Un des théorèmes de Duduchava [RD2006] facilite le calcul de ce gradient puisqu'il peut être simplement calculé en prenant le produit scalaire du gradient usuel avec un vecteur unitaire dans la direction de dérivation. Cette dernière est donnée, aux nœuds du maillage, par le produit vectoriel de la normale à la surface lissée donnée par la bibliothèque CGAL par le vecteur tangent à l'arête du triangle de surface. Comme la circulation du vecteur est à calculer le long de l'arête, le vecteur normal est interpolé entre les deux nœuds, il suffit de savoir estimer le gradient en chaque point le long de l'arête et on peut ainsi ne travailler que sur un élément de surface à la fois.

1.5.5 Problème de la conservation de la matière

Les deux relations 1.51 et 1.54 sont des relations intégrales qui donnent l'évolution d'un élément de surface en conservant la matière. Avec la discrétisation liée au maillage, on sait calculer une vitesse pour un triangle σ de surface, mais on ne sait pas la calculer en un nœud. Lorsque plusieurs triangles partageant un sommet se déplacent, il est nécessaire de pouvoir donner les nouvelles coordonnées des nœuds. C'est lors de cette dernière étape que l'on risque de perdre ou de gagner de la matière. Plusieurs approches avaient été testées et comparées par M. Wolff [MW2007]. S. Martin a récemment proposé un algorithme pour répondre à ce problème [SM2013]. L'objectif est de remailler le solide déformé à l'issue du pas de temps, à nombre de nœuds de surface constant et en conservant la connectivité.

La solution adoptée ici consiste à déplacer la position d'un sommet le long de la normale à la surface lissée.

En première approximation, si la surface lissée était plane, le déplacement $h \cdot \vec{n}$ du triangle, serait donné par :

$$h = \frac{\|\vec{V}_{int}\| \times \Delta t}{S} \quad (1.58)$$

Si l'on veut pouvoir utiliser des triangles de surface de dimensions non négligeables devant le rayon de courbure locale, comme au voisinage du joint de grain, les nœuds sont déplacés le long de la normale à la surface de l'instant précédent modifiée par la déformation élastique du pas de temps en cours. Les triangles sont de taille non négligeable devant le rayon local de courbure parce que le raffinement initial du maillage à l'aide de netgen [JS1997] n'a pas été fait en fonction de la courbure moyenne. Il existe une possibilité de le faire dans netgen, pour le maillage initial, en utilisant des fichiers de raffinement *.msz* qui donnent la valeur du rapport du raffinement local au raffinement moyen au voisinage de points de l'espace (aussi d'arêtes ou de surfaces d'un premier maillage non adapté) dont on donne les coordonnées.

On note \vec{n}_i le vecteur normal au nœud i du triangle, θ_i l'angle entre \vec{n} et \vec{n}_i comme indiqué sur la figure 1.4.

La nouvelle position des nœuds est calculée comme suit :

$$c'_i = c_i + \frac{h}{\cos(\theta_i)} \times \vec{n}_i \quad (1.59)$$

Ensuite, la nouvelle surface du triangle, S' est déduite de la nouvelle position des nœuds c'_i . h peut alors être corrigé :

$$h' = \frac{\|\vec{V}_{int}\| \times \Delta t}{\frac{S + S'}{2}} \quad (1.60)$$

Après le calcul du déplacement du triangle h' , le déplacement de chacun des nœud est calculé comme la moyenne des déplacements des triangles dont il est le sommet. Par exemple, si un nœud i appartient à k triangles de surface, sa nouvelle position à la fin du pas de temps sera donnée par :

$$c_i^{new} = c_i + \frac{1}{k} \sum_{l=1}^k \frac{h'_l}{\cos(\theta_{il})} \vec{n}_i \quad (1.61)$$

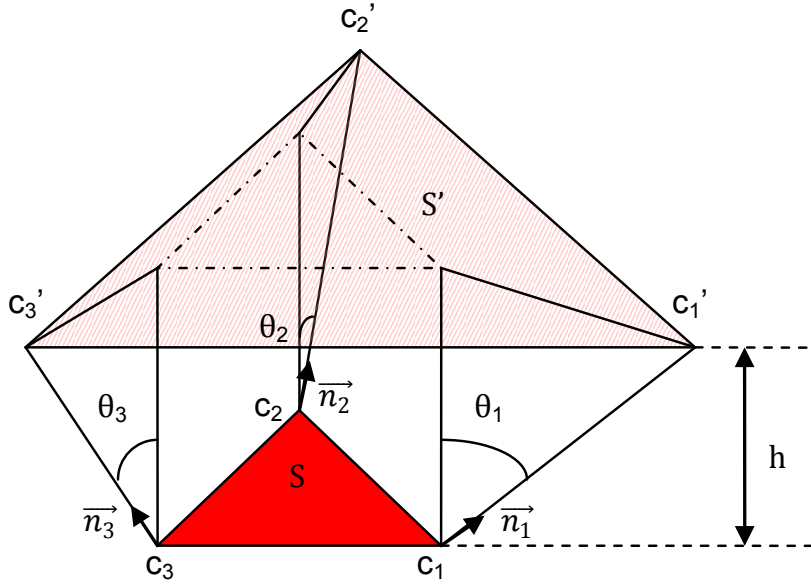


FIGURE 1.4 – Vitesse des nœuds à la surface des grains

avec θ_{il} l'angle entre le vecteur normal à la surface du triangle k et le vecteur normal au nœud i et h'_l le déplacement du triangle de surface l calculé par 1.60.

Au final, le déplacement des nœuds est calculé comme suit :

- Tout d'abord, 1.58 est appliquée pour obtenir une valeur initiale de q .
- Puis, 1.59 and 1.60 sont utilisées de manière itérative jusqu'à obtenir une conservation acceptable de la matière.
- Finalement, la nouvelle position des nœuds est calculée en utilisant 1.61.

1.5.6 Problème de l'évolution de l'angle dièdre

Lors de la résolution des équations de l'élasticité pendant un pas de temps la méthode des éléments finis interdit d'imposer des forces de liaison : les efforts de liaison (force aux points triples) sont obtenus à partir des forces nodales qui suivent le principe fondamental de la statique. Ces forces ne peuvent résulter que des conditions aux limites de type Dirichlet et Neumann imposées à la solution du problème [LG2003].

Ainsi, dans notre modèle, cet angle dièdre n'est pas fixé et est libre d'évoluer. On explique ici quelles sont les condition de Neumann appliquées à la résolution du déplacement qui influent sur la valeur de l'angle dièdre et on montre les résultats de simulation pour cette grandeur.

Conditions de Neumann pour les triangles dont une arête appartient à la ligne triple

L'équation 1.35 montre comment est calculée la traction sur une facette qui appartient à l'intérieur d'une surface que ce soit celle du joint de grain ou une surface libre, i.e. dont aucun nœud n'appartient à la ligne triple ou un seul nœud y appartient. Il s'agit simplement d'appliquer la loi de Laplace.

Lorsque la facette σ pour laquelle on veut calculer la traction présente une arête appartenant à la ligne triple, il est important de calculer sa traction de manière aussi précise que possible. On note T_1 et T_2 ses nœuds $P1$ aux extrémités. On considère alors la force de Laplace qui s'exercerait dessus si cette facette était intérieure à la surface à laquelle elle appartient puis on y soustrait la contribution le long de l'arête appartenant à la ligne triple (puisqu'on est en bord de surface et que la partie manquante de la surface ne peut pas tirer sur la facette via cette arête) et on y ajoute les forces exercées via cette arête triple par les deux autres surfaces partageant cette arête. L'expression de la traction devient :

$$\vec{F}_\sigma = \iint_{\sigma} \left(-p - \gamma_\Sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right) \vec{n}_\Sigma dS - \int_{T_1 \rightarrow T_2} \gamma_\Sigma \vec{n}_{T_1 \rightarrow T_2} dl - \int_{T_1 \rightarrow T_2} \gamma_{\Sigma'} \vec{n}'_{T_1 \rightarrow T_2} dl - \int_{T_1 \rightarrow T_2} \gamma_{\Sigma''} \vec{n}''_{T_1 \rightarrow T_2} dl \quad (1.62)$$

avec $n_{T_1 \rightarrow T_2}$ la normale à l'arête $[T_1 T_2]$ dans le plan tangent à la surface Σ et orientée par la normale sortante \vec{n}_Σ . Les exposants ' et '' servent à désigner les deux autres surfaces mises en jeu.

Cette traction résultante agit sur la globalité de la facette en question et est une condition de Neumann. Aucune force nodale n'est imposée à la solution numérique.

Géométrie des modèles classiques de frittage et angle dièdre

Les modèles classiques de frittage présentent souvent la géométrie du cou avec un rayon de courbure négatif comme représenté sur la figure 2.1, or, cette géométrie redonnée ici en figure 1.5 est incompatible avec l'existence d'un joint de grain à l'équilibre.

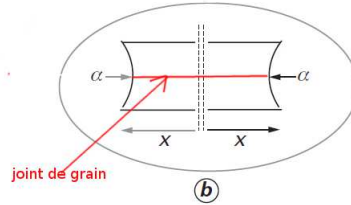


FIGURE 1.5 – Représentation de l'angle dièdre des modèles classiques de frittage [DBA2005]

En effet, l'angle dièdre Θ serait alors de 180° et l'équilibre des forces au point triple : $\gamma_{GB} = 2\gamma_S \cos(\Theta/2)$ conduirait à une tension de joint de grain nulle i.e. à l'absence de joint de grain.

Résultats de simulation : angle dièdre

Bien que les résultats du modèle soient présentés au chapitre suivant, comme on ne peut pas donner d'expression analytique de l'évolution de l'angle dièdre, on donne ici l'allure de son évolution via des résultats numériques. La figure 1.6 montre les résultats d'une simulation de cette grandeur sur deux grains sphériques de cuivre en conditions isothermes (à $1100^\circ C$) avec notre modèle. On voit que la valeur d'équilibre est atteinte au bout de quelques pas de temps. On remarque, sur cette figure, la dispersion des points de simulation. Elle est due à la taille du maillage et diminue lorsque la finesse de se dernier augmente.

On voit que, partant d'une géométrie qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique, les surfaces vont évoluer jusqu'à annuler les flux de matière, et à chaque étape l'équilibre mécanique élastique est atteint (équilibre quasi-statique). Ici $\gamma_{GB} = 0,854103 J \cdot m^{-2}$ et $\gamma_{SV} = 1,65 J \cdot m^{-2}$ pour le

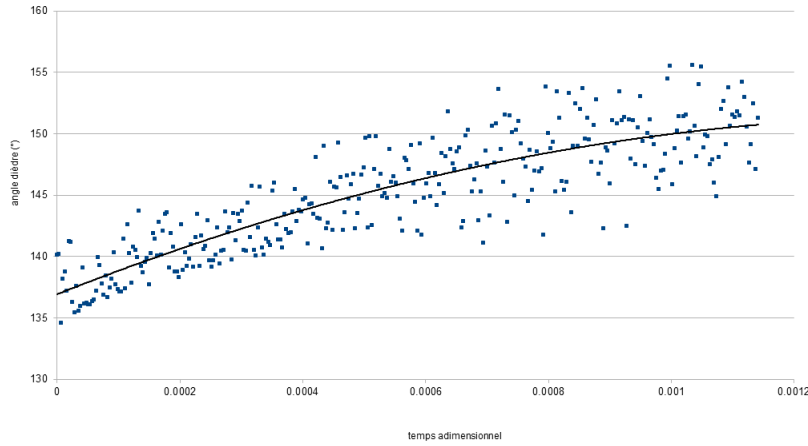


FIGURE 1.6 – Évolution de l'angle dièdre dans notre modèle, cas du cuivre à 1100°C

cuivre à 1100°C [WZ1995]. On atteint bien l'angle théorique d'équilibre des tensions de surface soit $\Theta = 150^{\circ}$.

1.5.7 Qualité du maillage de surface

Une fois la position des nœuds mise à jour, elle est passée, dans le format "STereoLithography" (STL), au mailleur GMSH [CG2009] pour mailler en volume. Ce remaillage ne modifie ni la position ni la connectivité des nœuds de surface.

Aussi, l'étape de remaillage devient critique lorsque les triangles deviennent irréguliers. Ceci se produit au voisinage des joints de grains là où les déformations sont les plus importantes. Une solution provisoire a été développée et mise en œuvre par Sylvain Martin (thèse en cours cf Annexe C p.133) pour modifier la triangulation de surface lorsque les triangles deviennent aplatis.

Les nœuds de surface sont classés en couches correspondant à leur distance à la ligne triple.

Si l'un des angles d'un triangle testé est en dessous d'une valeur limite, le sommet opposé, le plus loin du joint de grain est déplacé. Pour conserver la matière et la forme, le déplacement du nœud est calculé dans le plan du triangle, puis projeté sur le plan défini par la normale au nœud considéré.

Une autre approche consisterait à remailler en surface à partir des nœuds seuls, sans leur connectivité, et en imposant une continuité de la courbure d'un nœud à l'autre. Un outil potentiel serait le "surface evolve" de Brakke [KB1992].

D'autres auteurs ont opté pour une méthode de type level-set [JB2011].

1.6 Choix du pas de temps

La résolution se faisant en explicite, la stabilité du schéma en temps a été étudiée par Marc Wolff dans le cadre de son stage de Master I sur la modélisation du frittage au sein du LMPC ([MW2007] - annexe C, p.133) :

$$\Delta t \leq \frac{1}{2} \frac{h^2}{D} \quad (1.63)$$

Ces conditions dites de Courant, Friedrichs, Lewy (CFL) [CFL1928], dites *CFL* devraient assurer la convergence pour la diffusion. Comme plusieurs coefficients de diffusion interviennent D_V , D_S et D_{GB} le plus grand parmi D_V , δD_S et δD_{GB} , où δ est l'épaisseur de la couche de surface ou la demi-épaisseur du joint de grain, sera pris en compte pour limiter le pas de temps.

Une seconde limitation du pas de temps intervient de sorte que les maillages de deux grains au contact ne puissent pas se rencontrer en dehors du joint de grain.

L'enchaînement global des calculs est illustré par la figure 1.7 avec le détail du calcul des déplacements à l'aide de diffpack donnés par la figure 1.7.

1.7 Conclusion

Un certain nombre de points sont à étudier pour que les résultats du modèle puissent refléter au mieux les phénomènes que l'on essaie de simuler.

Une question est de savoir comment extrapoler correctement les rayons de courbure aux points de la ligne triple et aussi, de manière générale, ailleurs sur la surface, définir la taille du voisinage d'un point à utiliser pour avoir une précision visée sur la courbure moyenne locale calculée.

L'algorithme de décomposition de domaines (de type Marini-Quarteroni), qui a été programmé et utilisé dans la thèse d'Ajdour [MA2006] pourra être remis en œuvre pour s'assurer qu'il donne les mêmes résultats que sur deux grains, en vue de passer à quelques grains, et de pouvoir comparer aux résultats obtenus par éléments discrets.

La formulation faible du problème global en espace et en temps serait nécessaire pour formaliser correctement le problème.

Bien que la chimie du problème n'ait pas été exposée ici, la progression par étapes voulant que l'on commence par des modèles plus simplifiés à composition constante, un point n'a pas été appréhendé : il s'agit de la gestion de la composition locale de la phase gaz permettant de simuler l'évaporation/condensation. La difficulté dans cette perspective serait d'une part de savoir déterminer automatiquement le caractère ouvert ou fermé d'un pore et d'autre part de gérer les pas de temps, la diffusion s'effectuant bien plus rapidement en phase gazeuse qu'en phase solide. Pour le premier point, on peut penser qu'en décrivant l'ensemble des grains en termes d'intersection et d'union de demi-espaces le mailleur netgen puisse déterminer le nombre de domaines et ainsi le nombre de pores fermés.

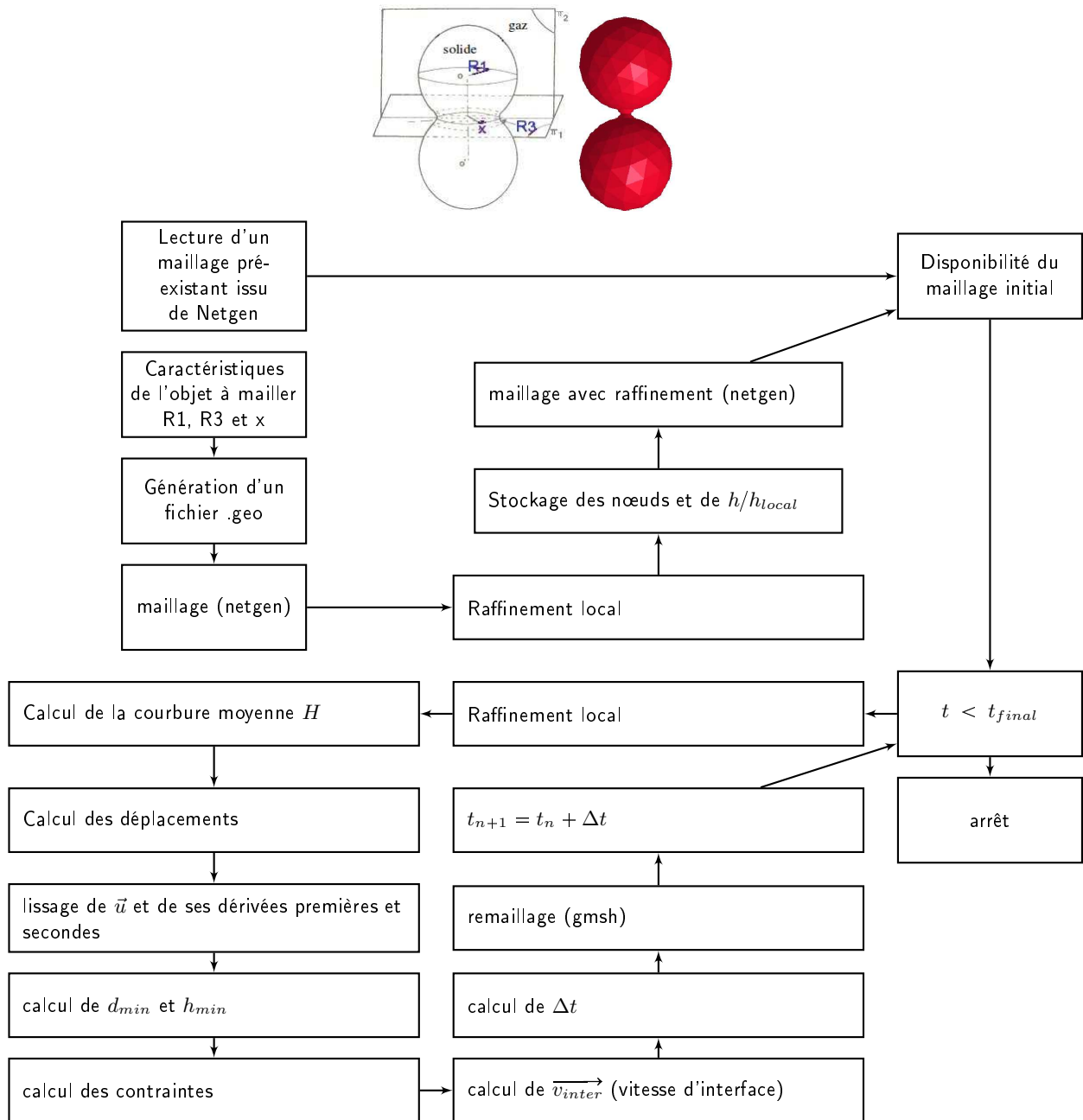


FIGURE 1.7 – Enchaînement des étapes de calcul

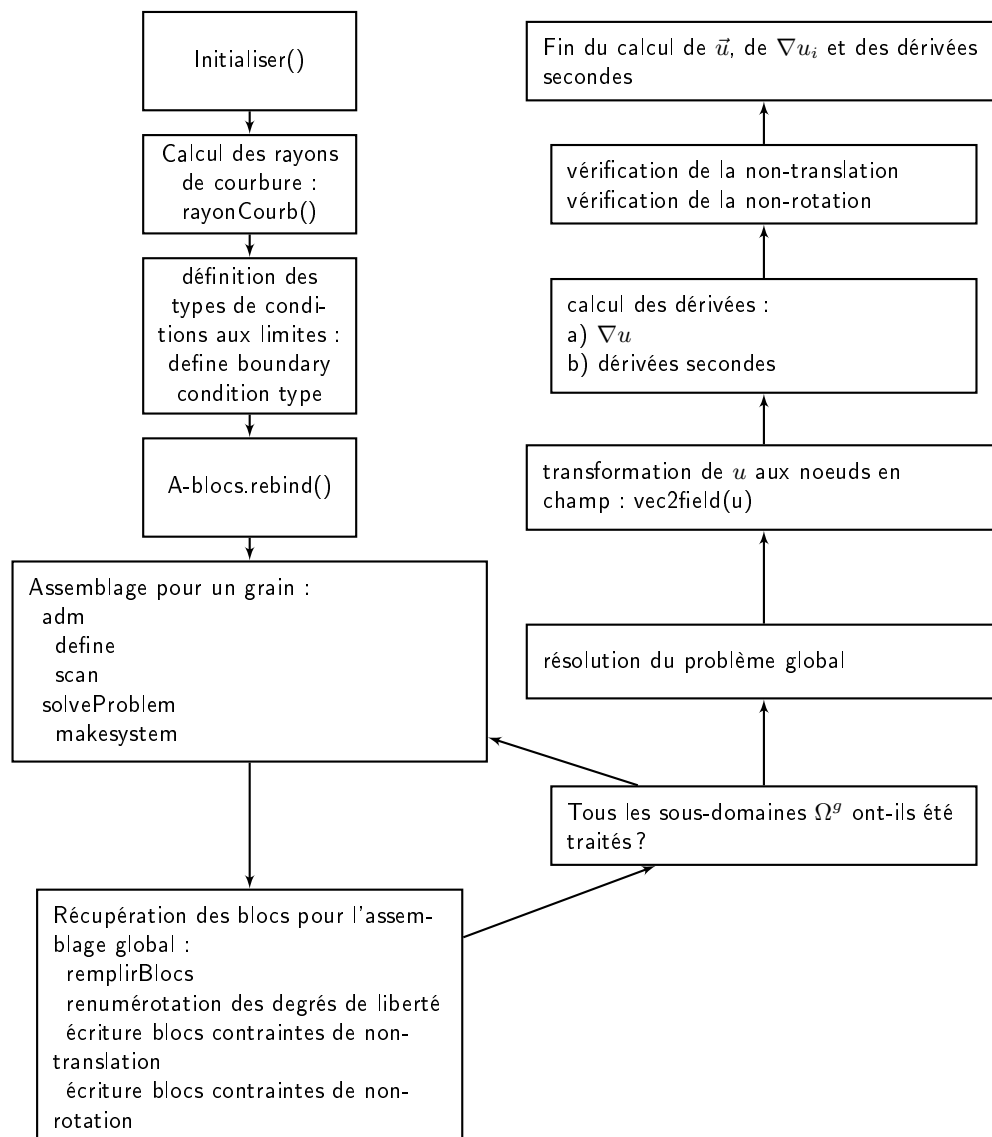


FIGURE 1.8 – Utilisation des classes de Diffpack pour le calcul des déplacements et de leurs dérivées lissées

2

Résultats du modèle - composition constante

Sommaire

2.1	Rayons de courbure principaux	81
2.2	Champ de déplacement	82
2.3	Évolution de la taille du cou en fonction du temps	82
2.3.1	Diffusion en surface et aux joints de grains	83
2.3.2	Diffusion en volume	84
2.4	Conclusion	86

On a donné un nombre limité de résultats de simulation qui montrent que les résultats ne semblent pas aberrants.

2.1 Rayons de courbure principaux

Les rayons de courbure principaux R_1 et R_2 calculés ont été visualisés à l'aide du logiciel paraview. Ils sont représentés sur la figure 2.1. L'écart aux valeurs théoriques est calculable à

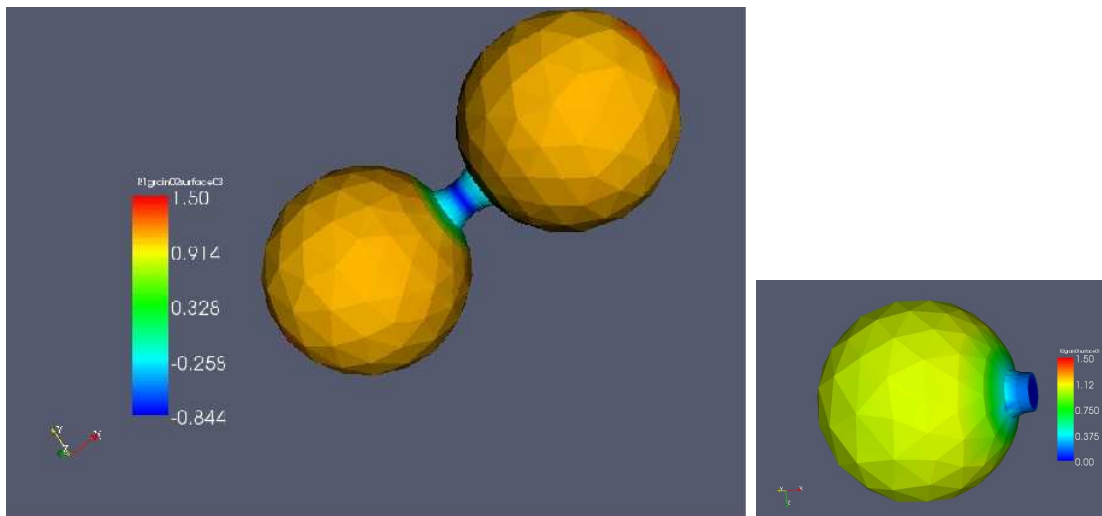


FIGURE 2.1 – Rayons de courbure principaux R_1 et R_2

l'instant $t = 0$ sur cette géométrie très simple. Il peut être réduit en augmentant la finesse du maillage.

2.2 Champ de déplacement

Ce champ est calculé en résolvant le système 1.32 p. 68. La méthode itérative utilisée est la "minimum residual method for symmetric, indefinite systems" [HPL2003], bien que dans notre cas le système soit défini². Le moniteur de convergence utilisé est $\rho_k = \frac{|B(b - Ax_k)|_B}{|B(b - Ax_0)|_B}$ en se fixant un seuil de 10^{-3} . La figure 2.2 donne l'évolution du moniteur de convergence avec le nombre d'itérations.

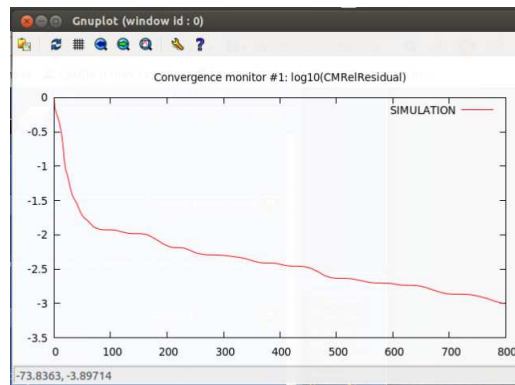


FIGURE 2.2 – Vitesse de convergence de l'algorithme de calcul des déplacements - cas d'un maillage avec 4700 noeuds par grain

On a représenté, figure 2.3, l'opposé du champ de déplacements \vec{u} afin de mieux le visualiser. On voit que les sphères sont en compression tandis que le cou n'a pratiquement pas de contrainte car ses rayons de courbure principaux se compensent et conduisent à une courbure presque nulle. Mais il ne s'agit que du champ de déplacements élastiques pas de celui des déformations irréversibles à l'issue d'un pas de temps. Une simulation faite en forçant $c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$, afin de se placer un cas isotrope, présente (figure 2.3) une symétrie de révolution qui semble correcte.

2.3 Évolution de la taille du cou en fonction du temps

Des simulations ont été menées sur deux particules de même taille en contact. Le maillage initial, pour une géométrie de deux sphères tronquées dont le rapport du rayon r du cou à celui

2. Elle consiste à résoudre un système du type $BAx = Bb$, où A est symétrique non-inversible et B est symétrique définie positive. Le système linéaire est symétrique par rapport au produit scalaire $((\cdot, \cdot)_B = (B^{-1}\cdot, \cdot))$. Dans notre cas, A est inversible mais la méthode travaille par blocs ce qui est intéressant. L'itérée x_k est déterminée en minimisant la norme du résidu $|B(b - Ay)|_B$ sur l'espace vectoriel de Krylov $K_k(AB, Bb)$ engendré par Bb et ses $k - 1$ images par les puissances successives de BA : $Vect\{Bb, BABb, \dots, (BA)^{k-1}Bb\}$. Ici, la norme est définie par le produit scalaire $((\cdot, \cdot)_B)$. Le moniteur de convergence par défaut est $\rho_k = \frac{|B(b - Ax_k)|_B}{|B(b - Ax_0)|_B} = \frac{(B(b - Ax_k), b - Ax_k)}{(B(b - Ax_0), b - Ax_0)}$. Le résidu $(b - Ax_k)$ n'est pas calculé durant l'itération, aussi, un calcul direct de cette quantité nécessite un produit matrice-vecteur supplémentaire. Dans l'algorithme, cette quantité est calculée de manière récursive. Malheureusement, ces calculs accumulent de l'erreur et il est nécessaire, à intervalles réguliers, de calculer le résidu exact.

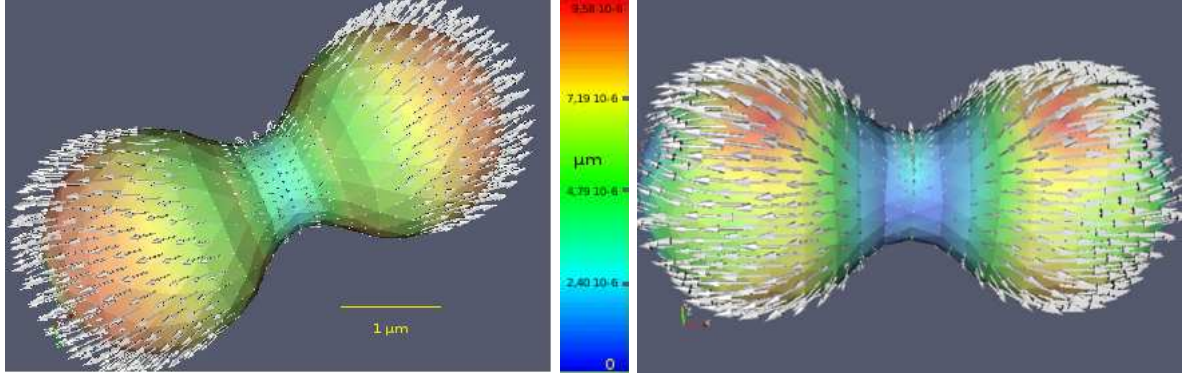


FIGURE 2.3 – Opposé du champ de déplacements élastiques \vec{u} à gauche : cas isotrope, à droite : cas cubique - rayon initial des grains : $1,1\mu m$

R de la sphère est proche de 0,245, a été généré par netgen. Le joint de grains initial est le plan de symétrie des deux grains perpendiculaire à l'axe de révolution. Les résultats qui suivent sont issus des travaux de thèse de S. Martin [SM2013] dont je suis un co-encadrant.

2.3.1 Diffusion en surface et aux joints de grains

La modélisation du frittage, pour deux particules sphériques de même taille, a été étudiée par différents auteurs en considérant la diffusion en surface couplée à la diffusion aux joints de grains [JP1998], [JS1995], [WZ1998], [DB1996]. Ces travaux ont débouché sur une loi analytique de la forme $\frac{r}{R} = \left(\alpha \frac{t}{\tau_{gb}} \right)^{\frac{1}{6}}$ [DB1996], [FP1998], [FP1999], [PC2008], donnant une bonne description des phénomènes, utilisable pour la validation de notre modèle. Les principaux paramètres en sont le rayon du cou r , le rayon du grain R et le temps adimensionnel $\frac{t}{\tau_{gb}}$ avec $\tau_{gb} = \frac{R^4 kT}{\Theta \delta_{GB} D_{GB} \gamma_S}$. Pour un rapport $\frac{\delta_{GB} D_{GB}}{\delta_S D_S} = 1$ qui correspond aux conditions de notre simulation, Parhami [FP1999] a donné $\alpha = 192$.

Comme on peut le voir sur la figure 2.4, nos simulations donnent des résultats très proches de ceux de Parhami. De petits écarts sont, cependant, observables et peuvent provenir de la valeur trop élevée du rayon initial du cou ($r_0 = 0,049\mu m$) vis-à-vis du rayon initial des grains ($R_0 = 0,200\mu m$) ou du manque de finesse de notre maillage. Pour rendre compte correctement de l'évolution de la surface, il est nécessaire de faire un compromis entre la finesse du maillage, qui impacte directement le temps de calcul, et la préservation de la forme des grains. De plus, la valeur du rayon de courbure est très sensible à la finesse du maillage. Au tout début du frittage la surface au voisinage du joint de grains subit une modification de courbure qui peut seulement être obtenue au moyen d'un maillage fin, le raffinement local du maillage serait à ajuster en fonction de la courbure. Au cours de la simulation, les nœuds de surface se déplacent conduisant à des éléments de surface (triangles P_2) irréguliers qui ne sont pas convenables à une méthode des éléments finis. L'algorithme actuel de contrôle du remaillage, implémenté dans le logiciel, modifie les nœuds de surface en les déplaçant à connectivité constante et retarde l'apparition de ce phénomène.

Le retrait h peut être évalué d'un point de vue géométrique. Avec les hypothèses de Coble [RLC1958], l'évolution peut être décrite à l'aide de sphères tronquées. Avec l'hypothèse d'un

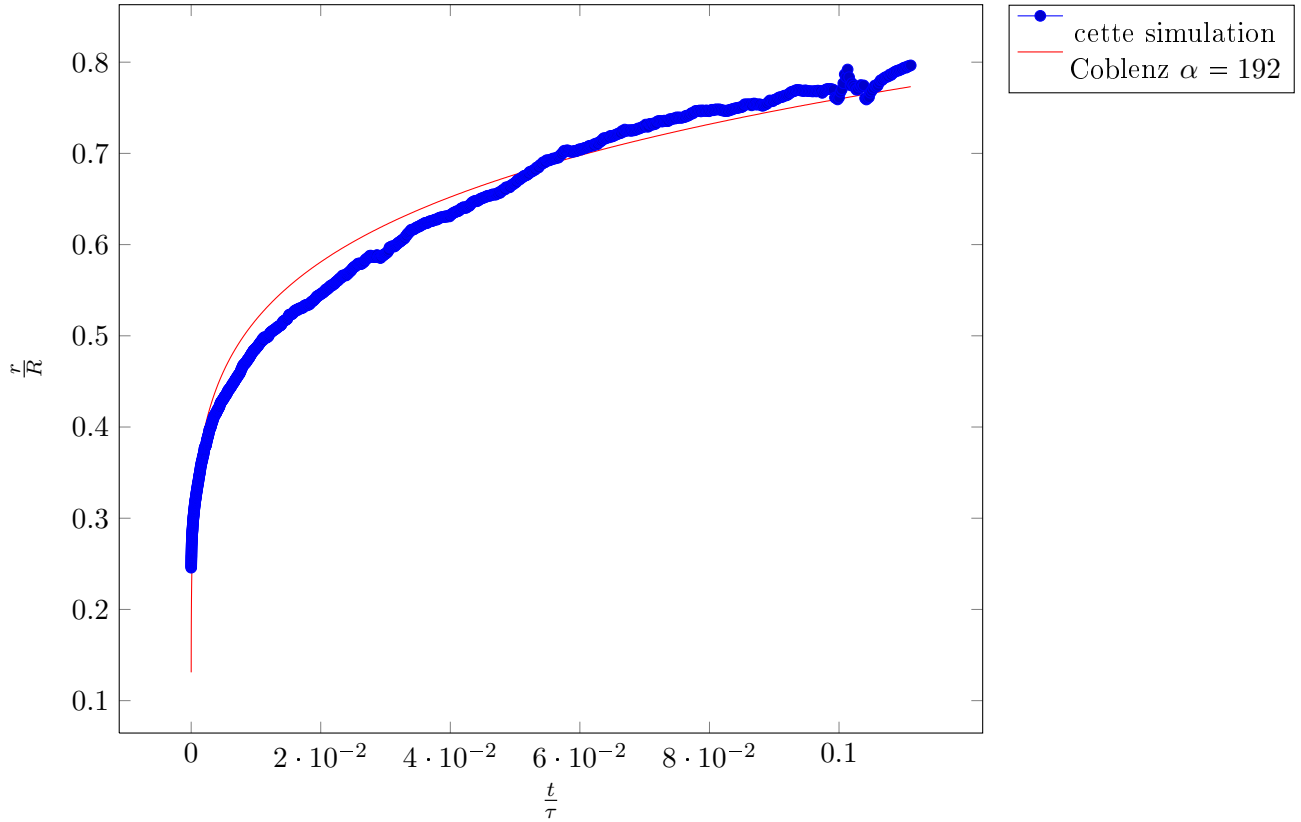


FIGURE 2.4 – Comparaison de l'évolution du rayon du cou (travaux thèse S. Martin) à une solution analytique [WC1980] ($\alpha = 192$)

rapprochement entre grains petit devant leur rayon initial, une relation entre le rapprochement des centres, noté ici h (la distance entre centres étant $2R - h$) et le rayon r du cou est donnée par [FP1999]-équation (46) :

$$\frac{r - r_0}{R} = 2\sqrt{\frac{h - h_0}{R}} \quad (2.1)$$

L'évolution du rayon du cou en fonction de la distance d'approche centre à centre est donnée en Figure 2.5 et on retrouve le cou prédit par le modèle géométrique. On note, cependant, de petits écarts :

- d'une part h est légèrement négatif sur les premiers pas de temps,
- d'autre part, le rayon du cou est légèrement sous-estimé vis-à-vis du retrait.

On peut attribuer ces deux effets à un manque de finesse du maillage.

2.3.2 Diffusion en volume

La diffusion en volume a généralement peu d'impact sur le comportement des matériaux homogènes, car elle est bien plus lente que la diffusion en surface ou aux joints de grains. Néanmoins elle est à considérer dans le cas des matériaux de composition variable. Son effet a été étudié dans le cas d'une composition homogène par Bruchon [JB2010] et Pino-Muñoz [JB2013], [DHP2012], mais ces auteurs ont considéré un milieu continu sans joint de grain.

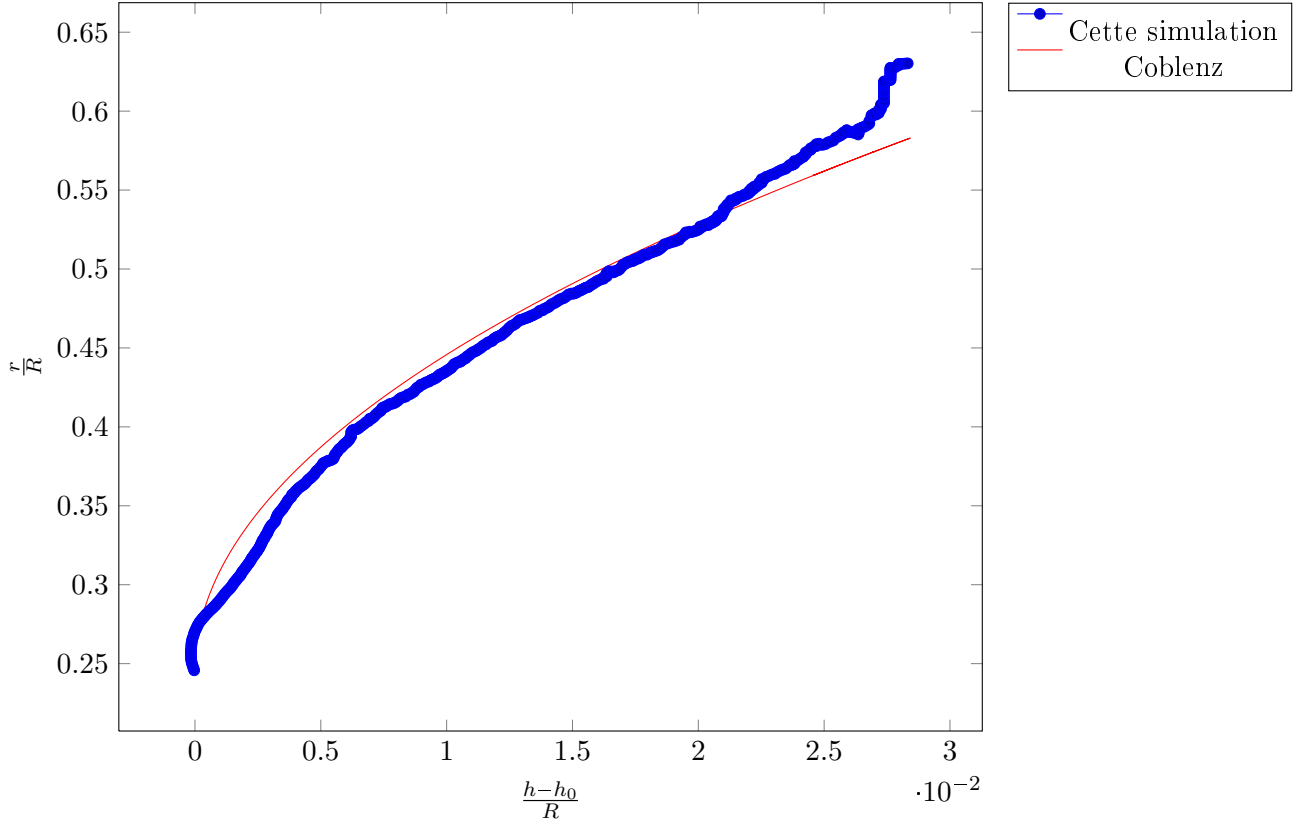


FIGURE 2.5 – Evolution du rayon du cou avec la distance centre à centre. Comparaison à Parhami [FP1999] (travaux thèse S. Martin)

Dans nos simulations, l'évolution du rayon du cou est en bon accord avec la loi cinétique donnée par Coble [RLC1958] pour la diffusion en volume quand la source de matière est le joint de grains :

$$\left(\frac{r}{R}\right)^n = \frac{FD_v\gamma\Theta}{R^m kT} \times t \quad (2.2a)$$

$$\left(\frac{h}{2R}\right)^p = \frac{BD_v\gamma\Theta}{R^m kT} \times t \quad (2.2b)$$

avec $F = 32, m = 3, n = 4, p = 2$ et $B = 2$.

L'évolution du rayon du cou est représentée dans la figure 2.6 et l'approche centre à centre (h) sur la figure 2.7. L'évolution du rayon du cou suggère que le phénomène prédominant est la diffusion en volume (du joint de grains vers le cou), cependant, la courbe de retrait ne correspond pas bien à ce qui est attendu. Il faut noter que h représente le retrait des grains, qui correspond au déplacement des centres de sphères tronquées dans le cas de Coble [RLC1958] alors que, dans notre modèle, c'est le rapprochement relatif des centres de gravité des grains. Ceci explique en partie que le retrait soit plus petit dans nos résultats.

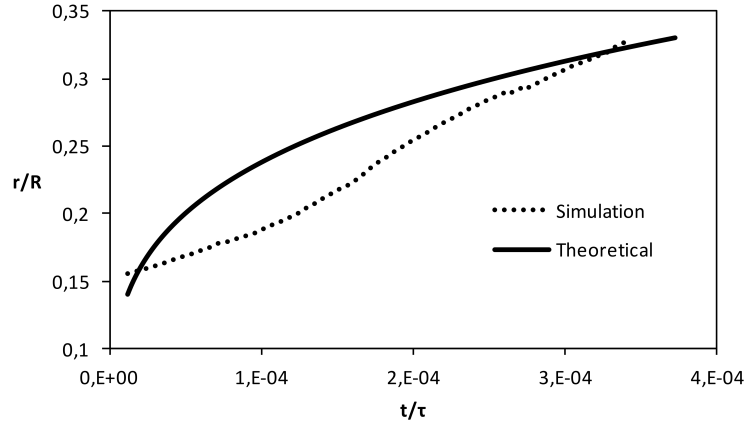


FIGURE 2.6 – Évolution du rayon du cou. Comparaison au modèle de Coble [RLC1958]

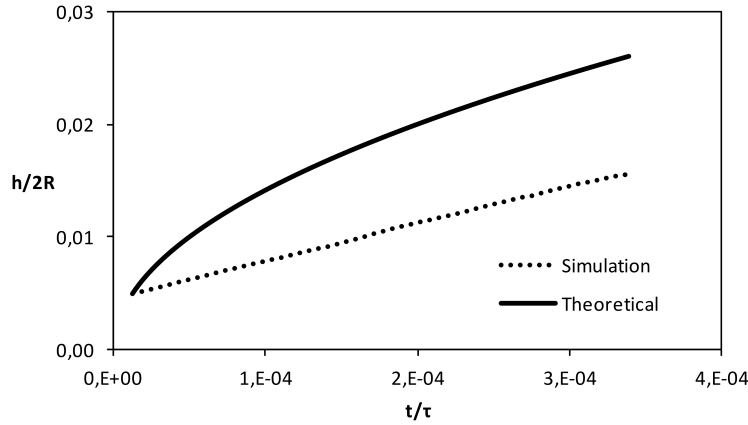


FIGURE 2.7 – Évolution de la distance centre à centre en fonction du temps. Comparaison au modèle de Coble [RLC1958]

2.4 Conclusion

Les premiers résultats donnant le rayon relatif du cou en fonction du temps sont cohérents avec les lois analytiques de la littérature (travaux de Coble) ainsi qu'avec les résultats des modèles numériques de frittage comme ceux des travaux de Bouvard et de Parhami. Néanmoins, l'évolution du cou des grains est sensible au raffinement local du maillage et à la forme initiale du grain. Lorsque les nœuds de surface se déplacent lors de la simulation, la conservation de leur nombre et de leur connectivité induit des éléments de surface irréguliers. Pour retarder l'apparition de ce problème un algorithme de modification du maillage de surface a été mis en place [SM2013]. La surface des grains nécessiterait d'être remaillée à partir des nouvelles positions des nœuds avec un raffinement adapté à la courbure locale. La façon dont la surface est remaillée à la fin d'un pas de temps nécessite des améliorations pour rendre compte des déformations importantes qui surviennent dans les premiers instants du frittage.

3

Composition chimique variable - interdiffusion

Sommaire

3.1	Spécificités du combustible $(U, Pu)O_2$	87
3.2	Interdiffusion et modèle à l'échelle sub-granulaire	87
3.3	Études visant à rendre le $(U, Pu)O_2$ plus homogène	88

3.1 Spécificités du combustible $(U, Pu)O_2$

Dans le combustible sous irradiation, les collisions inélastiques des produits de fission avec leur matrice sont décrites par des pointes thermiques (ou pointes de fission) dans lesquelles la majeure partie de l'énergie des produits de fission est dissipée par excitation électronique. Les fragments de fission perdent la quasi-totalité de leur énergie cinétique le long de leur trajet [JS1978]. Localement sur 6 à 10 μm et sur un diamètre d'environ 10 nm, la température peut dépasser la température de fusion [AM2011]. Ces produits de fission sont localisés dans les zones du matériau initialement riches en plutonium. De ce fait, et aussi pour se calquer sur le comportement modèle du combustible UO_2 , dans lequel l'élément fissile est ^{235}U réparti de manière homogène, on vise, dans le combustible $(U, Pu)O_2$, à une répartition homogène du plutonium. De ce fait l'étude de la formation de la solution solide $(U, Pu)O_2$ à partir de UO_2 et de PuO_2 a été étudiée de longue date [WD1986].

3.2 Interdiffusion et modèle à l'échelle sub-granulaire

Le modèle à l'échelle sub-granulaire avait, au départ, pris en compte l'interdiffusion, celle-ci avait été programmée dans la première version du logiciel mais n'a jamais été testée ni remise à jour par rapport aux évolutions du reste du modèle. On décrit ici la partie du modèle en question. On utilise un indice $i \in \{1, \dots, 5\}$ pour désigner l'élément qui diffuse parmi U , Pu , O , H et Ar . On avait, en effet, considéré Ar car cet atome pourrait occuper une maille vide de UO_2 . La littérature donne pour Ar cristallisé le même réseau et paramètre de maille que UO_2 . C'est un gaz qui fait partie de l'atmosphère de frittage et dont la pression peut empêcher la disparition de la porosité intragranulaire, sauf s'il peut diffuser vers un joint de grains. De même, on avait considéré H atomique car on utilise H_2 et H_2O pour imposer la pression partielle d'oxygène

dans les fours de frittage et la littérature [DFS1989] indique que c'est sous forme atomique que H diffuserait dans UO_2 . Sa présence n'est pas anodine car il semblerait qu'utiliser H_2/H_2O plutôt que CO/CO_2 donnerait, sous certaines conditions, des microstructures à plus gros grains. A l'intérieur des grains g et g' au contact on a :

$$\forall i \in \{1, \dots, 5\} \begin{cases} \text{div}(\vec{j}_{V_i}^g) + \frac{\partial c_i^g}{\partial t} = 0 \\ \text{div}(\vec{j}_{V_i}^{g'}) + \frac{\partial c_i^{g'}}{\partial t} = 0 \end{cases} \quad (3.1)$$

Il y a par ailleurs égalité des potentiels de part et d'autre de l'interface :

$$\forall i \in \{1, \dots, 5\} \mu_i^{\text{solide}}(c_1^g, \dots, c_5^g, T_1^g, \dots, T_5^g) = \mu_i^{\text{solide}}(c_1^{g'}, \dots, c_5^{g'}, T_1^{g'}, \dots, T_5^{g'}) \quad (3.2)$$

où T_i désigne la i -ième composante du tenseur des contraintes en notations de Voigt. A cela viennent s'ajouter les équations de flux nuls au travers des interfaces. Ces dernières équations aux dérivées partielles sont résolues par un schéma de type volumes finis 2D sur les variétés que sont les surfaces des grains avec des conditions aux limites de type Dirichlet données par la résolution de l'égalité des potentiels aux interfaces.

Claire Négrel (Annexe C, p.133) a proposé un schéma de discrétisation de l'ensemble mécanique et chimie dans son rapport de stage de maîtrise de maths appliquées effectué au laboratoire.

Le schéma effectivement programmé est celui proposé par Robert Boyer en 2000, mais il n'a jamais été testé ni débogué jusqu'à présent. La conservation de la matière devrait, de plus, tenir compte de la variation des volumes atomiques avec la composition [YCC2004].

3.3 Études visant à rendre le $(U, Pu)O_2$ plus homogène

Des études expérimentales ont été menées et sont en cours dans des cas de figure beaucoup plus complexes que ceux qui ont pu être décrits dans le modèle précédent. On étudie les mécanismes de certains adjuvants de frittage tel Cr_2O_3 .

J'ai encadré de 2004 à 2007 la thèse d'Adrien Pieragnoli sur l'étude de l'action de Cr_2O_3 sur la microstructure des pastilles de combustible, notamment, au niveau de leur répartition en plutonium.

Son étude a pu mettre en évidence la nature des mécanismes d'action de Cr_2O_3 sur l'évolution, lors du frittage, de la microstructure d'une pastille $(U, Pu)O_2$. Dans un premier temps, notre observation des phénomènes d'interaction intervenant au sein d'une pastille $(U, Pu)O_2$ dopée Cr_2O_3 , que l'on peut se représenter en cru comme un matériau composite constitué d'une matrice de UO_2 contenant des amas de 50 à 100 μm de mélange-mère de $(U, Pu)O_2$ avec, dans un des deux constituants ou dans les deux, de très faibles quantités (de quelques dixièmes de pour-cent) de Cr_2O_3 , a été simplifiée en réalisant un système modèle constitué des mêmes matériaux que ceux du composite, traités thermiquement dans des conditions similaires de frittage, mais de dimensions millimétriques au lieu de micrométriques, afin de mieux pouvoir en étudier les interfaces (pastilles dites gigognes).

On a ainsi pu mettre en évidence la formation du composé de type pérovskite $(Pu_{1-\epsilon}U_{\epsilon})CrO_3$ aux joints de grains de la solution solide $(U, Pu)O_2$. L'étude en Spectroscopie d'Absorption X de ce composé à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) a montré que les deux cations

de la pérovskite étaient au degré d'oxydation +III.

On a pu montrer que le coefficient d'interdiffusion en volume entre UO_2 et $(U, Pu)O_2$, bien qu'estimé d'une façon peu précise, était augmenté d'un ordre de grandeur en présence de chrome.

La solubilité du chrome a été mesurée dans les conditions des essais dans la matrice $(U, Pu)O_2$ de structure fluorine. Ces conditions représentaient une gamme restreinte de conditions thermodynamiques (μ_{O_2}, T) . Une telle gamme a été élargie dans le cadre de la thèse de Régis Thomas.

Dans un second temps, l'ensemble des informations acquises a permis de proposer une interprétation de l'évolution, au cours du frittage, de la microstructure d'une pastille $(U, Pu)O_2$ en présence de chrome. L'interprétation que l'on en a faite est la suivante : il serait possible que le chrome forme un film liquide de composition CrO au niveau des joints de grains de $(U, Pu)O_2$ les ions Pu^{4+} au contact de ce film sont réduits en Pu^{3+} , tandis que Cr^{2+} dans la phase liquide est oxydé en Cr^{3+} en formant $PuCrO_3$ qui précipite. La surface du grain de $(U, Pu)O_2$ étant appauvrie en Pu, un gradient de teneur Pu se créerait qui va entraîner une interdiffusion de U et Pu et une homogénéisation de la concentration en Pu. Le film liquide en question n'a, cependant, pas été mise en évidence. Cependant, en vue de répondre à cette interrogation on a préparé deux échantillons fortement dopés en Cr_2O_3 puis on a réalisé deux fractures : l'une intragranulaire (réalisée à basse température), l'autre intergranulaire (réalisée à haute température), afin de pouvoir observer une éventuelle différence entre ces surfaces de fracture (volume du grain et joints de grains) en spectroscopie XPS-UPS. Le caractère intra ou intergranulaire a été vérifié après révélation des joints de grains sur l'autre demi-pastille. La spectroscopie XPS-UPS devrait être réalisable au CEA de Valduc. Le $PuCrO_3$ formé peut, lors de la poursuite du traitement thermique, se redissoudre par diffusion du chrome de cette phase vers le reste de la matrice UO_2 qui n'en contient pas. Le Pu sous forme 3+ diffuse plus vite aux joints de grains de UO_2 que ne le ferait Pu^{4+} , mais diffuse ensuite moins vite en volume dans les grains de UO_2 .

Ces travaux ont été poursuivis dans le cadre d'une seconde thèse, celle de Régis Thomas [RT2013], dont le but a été de déterminer plus précisément les propriétés thermodynamiques de $PuCrO_3$ en déterminant expérimentalement les limites de son domaine d'existence. Cette thèse a aussi permis à une collègue du Département - Chantal Riglet-Martial - d'établir un modèle de solubilité du chrome dans une matrice $(U, Pu)O_2$ avec, suivant les conditions thermodynamiques, une précipitation de Cr métallique ou Cr_2O_3 ou $PuCrO_3$ lorsque la limite de solubilité est atteinte. J'ai participé à la rédaction d'un protocole de transport entre l'Installation Nucléaire de Base qu'est notre laboratoire et celle qui contient la ligne INE sur le synchrotron ANKA à Karlsruhe en Allemagne. Le but des essais à ANKA est de déterminer par Spectroscopie d'Absorption X les degrés d'oxydation des cations U, Pu et Cr dans nos échantillons, ainsi que la nature des ions dans les couches de premiers voisins ainsi que leur distance à l'ion central considéré. La localisation du chrome dans les sous-réseaux ioniques de la matrice $(U, Pu)O_2$ est d'un intérêt capital pour la modélisation de sa solubilité. L'intérêt de cette ligne de rayons X est le fait qu'elle accepte des quantités assez importantes de matière nucléaire (des fragments de pastilles de $(U, Pu)O_2$). Les résultats de SAX ont montré que le chrome dans la matrice était sous forme de défauts complexes. Bien que la transformée de Fourier n'ait pu être menée que sur une étendue limitée, on a pu voir que les ions chromes avaient trois autres chromes à égale distance. Ils se disposent donc aux sommets d'un tétraèdre et sont entourés de plus proches voisins qui sont des ions oxydes. Si cette structure était plus étendue, il s'agirait probablement de feuillets d'oxyde de chrome insérés dans la matrice fluorine et probablement en épitaxie avec celle-ci. Dans

le cadre de cette thèse, j'ai pu contribuer à une quantification de l'homogénéité du matériau à partir de cartographies semi-quantitatives des éléments U et Pu et de profils quantitatifs pris dans celles-ci en déterminant des distributions de niveaux de teneur en élément Pu .

La mise en œuvre du chrome dans le frittage est trop complexe pour être modélisée dans le cadre du modèle à l'échelle sub-granulaire de frittage développé du fait des cinétiques très différentes entre l'interdiffusion entre U et Pu et la diffusion de l'élément Cr dans la matrice $(U, Pu)O_2$ et de la nécessité de pouvoir simuler l'apparition de phases secondaires telles que $PuCrO_3$, Cr , Cr_2O_3 voire CrO .

Conclusion

Un modèle de type Lagrangien a été développé à une échelle sub-granulaire pour modéliser le frittage du combustible. Initialement (en 1999) il avait été programmé par Dassault Data Services (DDS) sur la base du modèle qui avait été établi et incluait d'une part des algorithmes de décomposition de domaines de type Dirichlet-Neumann préconisés par le Centre de Mathématiques et d'Informatique de Marseille (CMI)/Laboratoire d'Analyse, Topologie, Probabilités (LATP)/Équipe équations aux Dérivées Partielles (EDP) avec une composition chimique variable. Le calcul de déplacement fonctionnait sur plusieurs grains avec la mécanique seule, et la partie diffusion chimique en phase solide avait été programmée mais pas mise en œuvre.

Dans le cadre de la thèse de Mounia Ajour, de 2003 à 2006, en collaboration avec l'École des Mines de Saint-Étienne (ENSME-SE)/Département Science et Génie des Matériaux (SGM), nous sommes revenus à deux grains seulement et une composition fixe afin de pouvoir valider les flux de matière et la déformation irréversible des contours des grains en comparant avec les résultats des modèles classiques.

Des travaux effectués dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (SCPTS) de Limoges et l'Université de Sofia en Bulgarie, thèse de Radostin Blazhev, nous ont permis d'étendre le modèle au cas du frittage Spark Plasma Sintering (SPS³) en calculant le champ de potentiel électrique, le champ de température en résultant du fait de l'effet Joule, puis la déformation due au frittage dans ce champ de température. Cette simulation est faite sur deux grains de composition constante.

Dans le cadre de la thèse de Sylvain Martin (UTC-Université Jules Verne de Picardie - 2011-

3. La technique SPS n'est classiquement pas utilisée pour le combustible nucléaire. Toutefois, récemment, trois publications relatives à l'utilisation de la méthode SPS pour le frittage de UO_2 , d'un cermet de UO_2 et d'un mélange $UO_2 - SiC$ est apparue dans la littérature :

- Densification of uranium dioxide fuel pellets prepared by spark plasma sintering (SPS), Lihao Ge, Ghatu Subhash, Ronald H. Baney, James S. Tulenko, Edward McKenna, Journal of Nuclear Materials, Volume 435, Issues 1-3, April 2013, Pages 1-9, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.12.010>
- Spark Plasma Sintering of $W-UO_2$ cermets, O'Brien, R. C. ; Jerred, N. D., Journal of Nuclear Materials, Volume 433, Issue 1-3, p. 50-54, DOI : 10.1016/j.jnucmat.2012.08.044
- Fabrication Strategies and Thermal Conductivity Assessment of High Density UO_2 Pellet Incorporated with SiC , 2012 MRS Spring Meeting, Sunghwan Yeo, Edward McKenna, Ronald Baney, Ghatu Subhash and James Tulenko, in Actinides and Nuclear Energy Materials Volume 1444, Éditeur Corwin H. Booth, David Andersson, Peter C. Burns, Materials Research Society, 2012

2014), les bogues ou erreurs dans le modèle à l'échelle sub-granulaire sur deux grains ont été corrigés afin d'en déduire une force de frittage qu'il a intégrée à un modèle de contacts discrets (MULTICOR) en vue de passer à une échelle supérieure. Dans le cadre de cette thèse, des progrès substantiels ont été réalisés concernant la prise compte correcte de la conservation de la matière liée aux échanges entre grains et aux raffinements dynamiques du maillage.

L'ensemble de ces démarches est schématisé en figure 4.1.

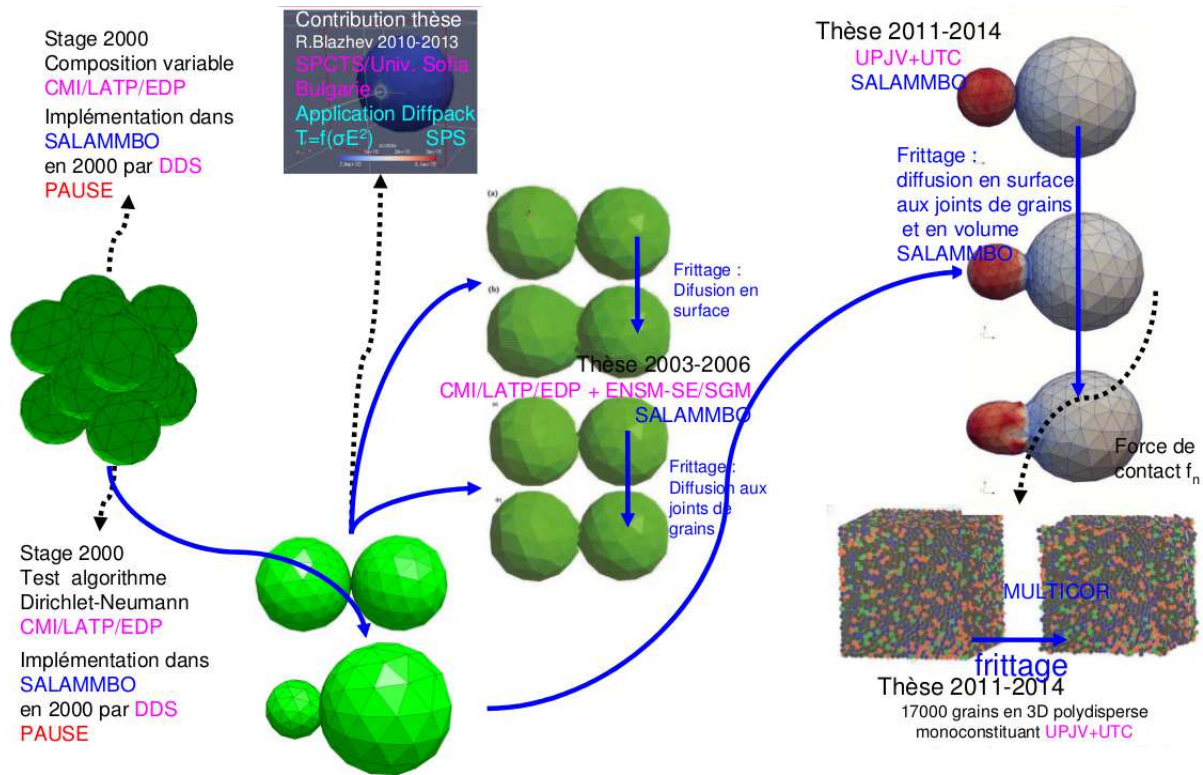


FIGURE 4.1 – Évolution du développement du code de frittage SALAMMBO

Les résultats à composition chimique constante ont été présentés.

La chimie des phénomènes liés au frittage du combustible a été étudiée en expérimentale. Ces études expérimentales ont été mesurées en collaboration avec l'École de Céramiques de Limoges (ENSCI), l'Institut de Chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB), l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique (ENSCBP). Elle se révèle suffisamment complexe pour ne pas pouvoir être représentée par une simple interdiffusion.

La partie suivante présente les moyens d'acquisition des grandeurs d'entrée du modèle à l'échelle sub-granulaire.

Quatrième partie

Acquisition des paramètres d'entrée du modèle à l'échelle sub-granulaire

Une étude bibliographique avait été menée en 1998 afin de recenser les moyens d'acquisition au laboratoire des grandeurs d'entrée du modèle [JL1998]. On liste ici ces grandeurs, leurs principales méthodes d'acquisition et, pour les coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains ce qui a été réalisé au laboratoire depuis.

1

Tension de surface

Dans sa revue bibliographique Fink [JKF2000] recommande pour $UO_{2\pm x}$ entre $0^\circ C$ et $2850^\circ C$ l'expression suivante pour la tension de surface solide/gaz :

$$\gamma_{SV} = 0,85 - 1,40 \cdot 10^{-4} (T - 273) \quad (1.1)$$

avec T la température en Kelvin et, pour le cas non-stoechiométrique :

$$\gamma_{SV}|_x - \gamma_{SV}|_0 = 6,8x \quad (1.2)$$

avec $0 \leq x \leq 0,05$ et $T \leq 2170K$.

Plus récemment, Castell [MC2003] a étudié expérimentalement le diagramme de Wulff de UO_2 , en fabriquant pour cette étude, des monocristaux centimétriques. Certains clivages de ces monocristaux le long des plans (111) montrent des porosités de quelques micromètres. L'utilisation du MEB à basse tension montre qu'ils sont délimités par des facettes {111} et {001} et certains ont atteint leur forme liée à l'équilibre thermodynamique (forme de Wulff). Une analyse de la surface des facettes montre que les pores les plus petits sont proches de la forme de Wulff, et que le rapport de leurs énergies de surface vaut $\frac{\gamma_{001}}{\gamma_{111}} = 1.42 \pm 0.05$. Les pores les plus larges montrent une accumulation de marches à l'intersection des facettes avec des structures ordonnées de dizaines de nanomètres de période.

Boyarchenkov [ASB2012] a récemment calculé, à l'aide de la dynamique moléculaire, ces grandeurs à $1927^\circ C$ et $2027^\circ C$ pour UO_2 et retrouve les valeurs de Castell, à savoir : $\gamma_{111} = 0.875 \pm 0.008 Jm^{-2}$.

Aucune étude expérimentale n'a, à ma connaissance, été réalisées sur le $(U, Pu)O_2$. Une telle étude pourrait être réalisée par indentation de Hertz [TI1981] au microscope optique ou avec un suivi acoustique des fissures générées par l'indenteur. Les études sur UO_2 ont montré que la température avait peu d'impact sur ce paramètre, mais que l'écart à la stoechiométrie en avait. Il semble probable que la substitution de U par Pu ait un impact sur la valeur de la tension de surface.

Il est à noter que l'étude de la tension de surface n'intéresse pas seulement le frittage, mais aussi le comportement des bulles de produits de fission gazeux, donc le comportement du combustible lors de sa fabrication et sous irradiation.

2

Constantes élastiques isothermes

Les constantes élastiques isothermes ont été mesurées à température ambiante sur UO_2 ainsi que, plus récemment, sur du combustible irradié [DL2002]. A haute température les études sont plus anciennes [MOM1969]. Les calculs récents de dynamique moléculaire jusqu'à 3500K donnent d'excellents accords avec l'expérience sur des données dérivées telles le module d'Young, le coefficient de Poisson et le module de Coulomb. Les modules élastiques obtenus par calcul seraient donc suffisants, même à haute température pour prévoir les propriétés du matériau [SIP2011].

3

Coefficients de diffusion

Sommaire

3.1 Diffusion en volume	101
--------------------------------	------------

Les coefficients de diffusion en volume, en surface ou aux joints de grains font partie des grandeurs essentielles au modèle à l'échelle sub-granulaire de frittage. La littérature est assez abondante dans le cas de UO_2 , mais bien moins fournie dans le cas de $(U, Pu)O_2$. Plusieurs travaux ont été effectués pour y remédier au LEFCA dont une thèse en partie sur ce sujet (Ségolène Berzati).

Les premiers travaux dans notre laboratoire ont été menés par S. Mendez [SM1995], [SM1995-2]. Ils ont permis de déterminer pour plusieurs conditions thermodynamiques (μ_{O_2}, T) les coefficients de diffusion en volume et intergranulaires.

Plus récemment S. Noyau [SN2012] a mesuré le coefficient de diffusion en volume et aux joints de grains de $(U, Pu)O_2$ dans des conditions réductrices.

3.1 Diffusion en volume

Je ne détaille ici que le cas de la diffusion en volume, pour lequel j'ai collaboré avec Sébastien Noyau (Annexe C, p.133). Sabioni [ACS1998] a mesuré à l'aide d'un traceurs au SIMS, entre $1498^\circ C$ et $1697^\circ C$, dans une atmosphère de composition H_2 , i.e. dans les conditions pour lesquelles UO_2 est stœchiométrique, le coefficient d'autodiffusion de U pour arriver à la dépendance en température suivante :

$$D = 8.54 \cdot 10^{-7} e^{\frac{-4.4(eV)}{kT}} (cm^2 s^{-1}) \quad (3.1)$$

Nous sommes partis de profils d'interdiffusion sur des couples polycristallins de diffusion $UO_2/(U_{0.55}Pu_{0.45})O_2$ pour lesquels un traitement thermique préalable séparé des deux demi-couples avait permis un grossissement granulaire afin que l'essai d'interdiffusion ne soit pas compliqué par un grossissement granulaire simultané. Afin d'éliminer le "bruit" dû à la diffusion aux joints de grains et ne garder que la diffusion en volume, nous avons ajusté au profil une fonction du type :

$$c(x) = \lambda_1 - \lambda_2 \frac{1 - \lambda_3 \exp^{-\lambda_4 x}}{1 + \lambda_5 \exp^{-\lambda_4 x}} \quad (3.2)$$

représentée en rouge sur la figure 3.1. Elle utilise un jeu de paramètres $\lambda_i > 0 \quad i \in \{1, \dots, 5\}$ qui peut différer de part et d'autre du point d'inflexion x_0 . On utilise alors les indices l et r pour les

côtés gauche et droite respectivement. On a préféré utiliser $\ln(\lambda_5)$ et $\ln(\lambda_3)$ plutôt que λ_5 et λ_3 dans le logiciel développé car les coefficients de diffusion sont très petits et la perte de précision de la représentation machine amenait sinon à des aberrations. En effet, plus le coefficient de diffusion est petit et plus λ_3 et λ_5 sont grands. On ne détaille pas ici les propriétés de cette

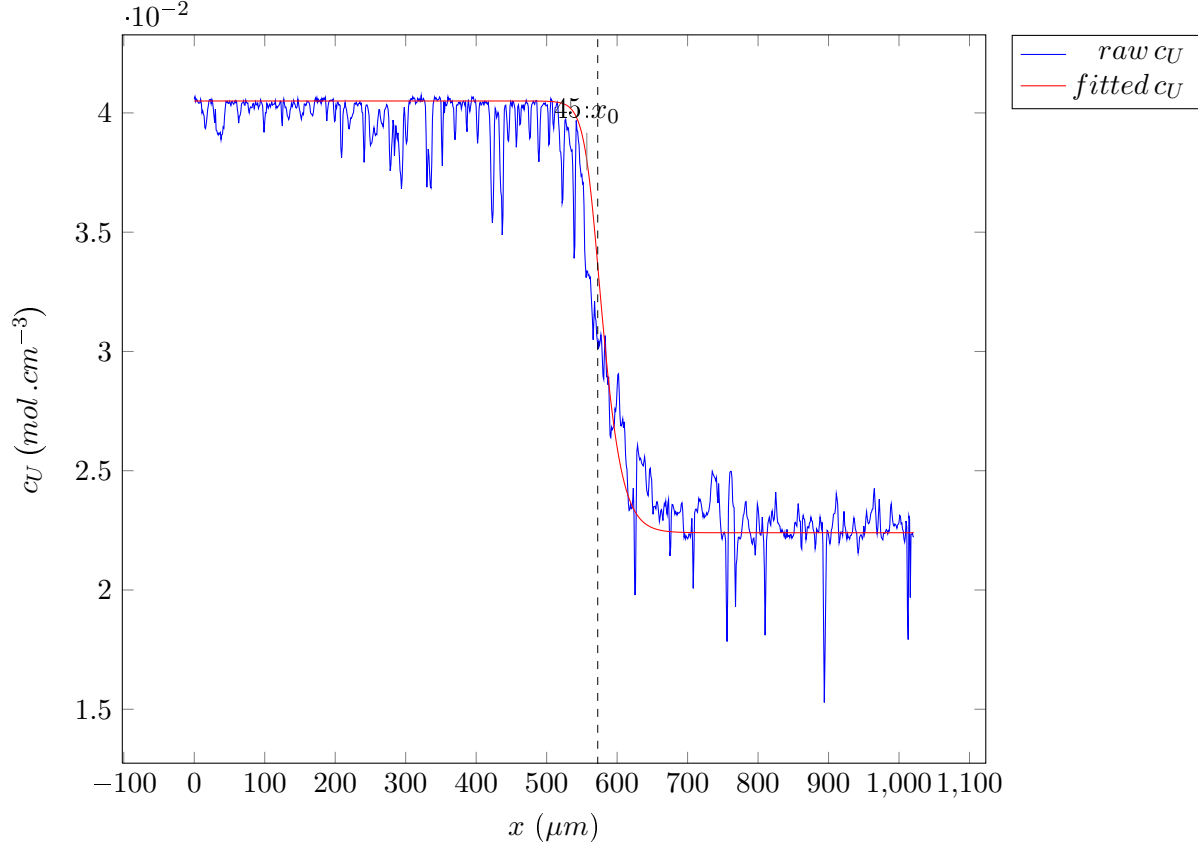


FIGURE 3.1 – Concentrations brute et expérimentale dans une expérience d’interdiffusion entre UO_2 et $(U, Pu)O_2$

fonction qui ont été utilisées, l’ensemble est donné dans une publication [JL2012]. On précise seulement qu’en utilisant cette fonction ajustée sur nos échantillons, on a pu mettre en œuvre trois méthodes d’estimation des coefficients d’interdiffusion : celle de Boltzman-Matano, celle de Den Broeder et celle de Hall spécifique aux extrémités du profil.

4

Conclusion

Toutes les grandeurs d'entrée du modèle sont mesurables expérimentalement et certaines donnent un accord suffisamment bon avec l'expérience pour pouvoir être calculées pour d'autres conditions expérimentales.

La partie suivante présente les techniques qui ont été testées comme outils de validation du modèle de frittage à différentes échelles.

Cinquième partie

Étude de moyens de validation
expérimentale

Moyens de validation à l'échelle sub-granulaire

Sommaire

1.1	μ-XANES et μ-tomographie	107
1.2	MEB environnemental	111
1.3	Autres pistes	112

Ce chapitre décrit les voies qui ont été explorées afin de déterminer des techniques qui puissent permettre de valider le modèle à l'échelle d'un agglomérat de poudre de quelques micromètres cubes ainsi qu'à l'échelle de la pastille.

1.1 μ -XANES et μ -tomographie

Des expériences de μ -XANES et de μ -tomographie X haute résolution en transmission ont été réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) sur la ligne ID22 afin de tester ces techniques comme outils d'étude de l'évolution d'agglomérats isolés pris à différents stades du frittage du point de vue de :

- leur densité (validation du frittage lui-même),
- la nature des cations (U ou Pu) (validation du frittage avec chimie),
- le degré d'oxydation des cations.

Deux groupes d'échantillons ont été utilisés :

- des agglomérats de 50 μm constitués de cristallites de 0.3 μm (agglomérats de poudre crue oxydés par l'oxygène et la vapeur d'eau à température ambiante puis frittés à 1600°C pendant 1 heure, et à 1700°C pendant 2 heures dans une atmosphère 95%Ar – 5%H₂,
- des agglomérats de la même poudre tamisés-forcés à 50 μm et frittés dans les mêmes conditions.

μ -XANES

Le μ -XANES a permis de vérifier les degrés d'oxydation par comparaison des spectres d'absorption des échantillons aux étalons UO_2 , U_3O_7 et U_3O_8 . C'est aussi un outil pour déterminer si le contraste est suffisamment élevé pour mener à bien une μ -tomographie X haute résolution.

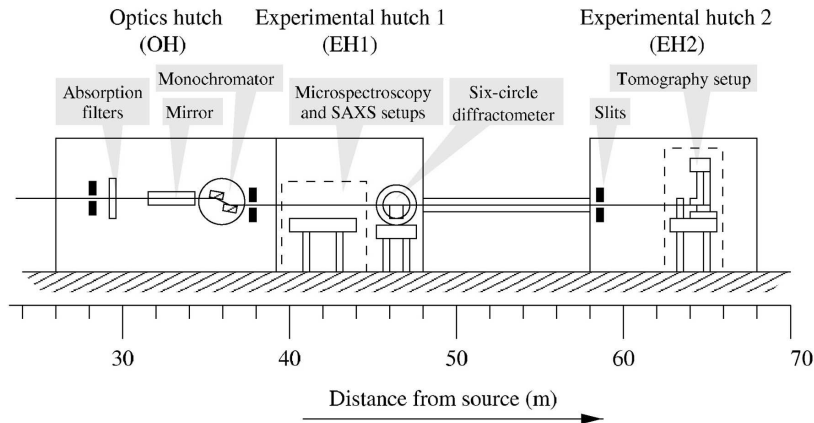


FIGURE 1.1 – Description de la ligne ID22

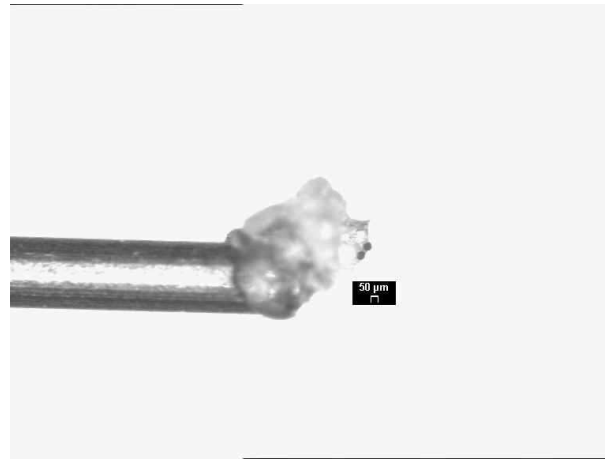


FIGURE 1.2 – échantillon 1

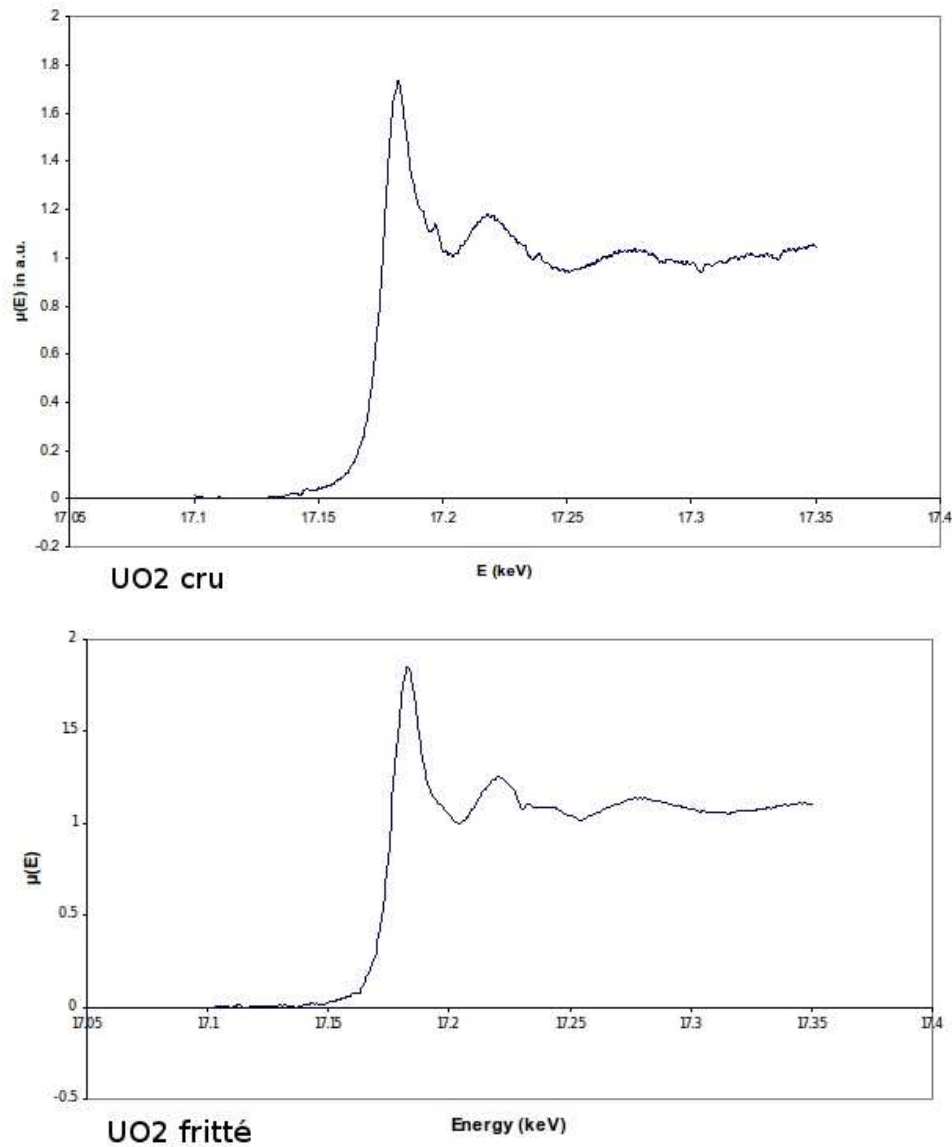
Les spectres de μ -XANES ont été enregistrés entre 17.100 et 17.350 keV avec une résolution de 2eV. Le seuil d'absorption L_{III} de l'échantillon cru de " UO_2 " (UO_2 oxydé à l'air à température ambiante) est constitué de deux sous-spectres comme le laisse voir la dissymétrie du pic de la raie blanche de la figure 1.3 (deux maxima sont observés : $E_{A1} = 17.179keV$ et $E_{A2} = 17.182keV$). Cet écart de 3eV correspond au décalage entre l'absorption de $U(+IV)$ et celle de $U(+V)$.

Ainsi, une μ -tomographie subséquente menée à différentes énergies adaptées, après reconstruction et soustraction entre-elles devrait permettre de visualiser en 3D les degrés d'oxydation de U .

De plus, l'acquisition des spectres μ -XANES en transmission permet de vérifier que l'intensité transmise présente suffisamment de contraste pour mener à bien des expériences de μ -tomographie.

Il faut, cependant, tenir compte du fait que plusieurs phénomènes peuvent fausser les résultats en entraînant une distorsion des spectres XAS :

- un mouvement de faisceau,
- un changement de taille de faisceau.

FIGURE 1.3 – XANES en transmission d'agglomérats cru et fritté de UO_2

μ -tomographie X haute résolution

La μ -tomographie a été testée pour étudier la possibilité de mesurer la densité d'échantillons de UO_2 et d'en suivre l'évolution lors du frittage.

Dans ces expériences l'énergie utilisée (22keV) est supérieure à celle du seuil L_{III} de U occultant les divers degrés d'oxydation de U. Les images sont obtenues en transmission en faisant tourner l'échantillon sur 180° par pas de 0.288° et enregistrées à l'aide d'une caméra FRELON2000. L'image, de 2048×2048 pixels avait une résolution limitée à $0.7\mu m$. Ces images sont corrigées du bruit de fond et du "flat-field" pour conduire à des reconstructions 3D.

Les reconstructions 3D sont elles-même découpées en tranches 2D parallèles d'épaisseur $0.7\mu m$ afin de déterminer, à l'intérieur de l'agglomérat, dans chacune de ces tranches, le niveau de gris (densité). Ce dernier est ensuite tracé en fonction de la distance à l'interface. Le passage du

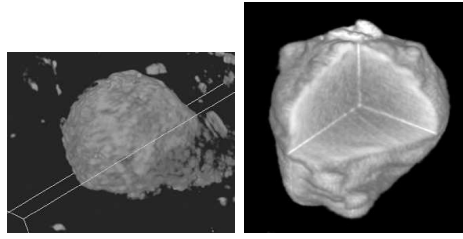


FIGURE 1.4 – Reconstruction 3D des agglomérats cru et fritté (diamètres respectifs de $70\mu m$ et $50\mu m$)

niveau de gris à la densité pour un agglomérat a été fait par des mesures de porosité mercure sur les agglomérats au laboratoire Bernard François du CEA Cadarache. Les résultats sont donnés figure 1.5 : on voit que pour les agglomérats naturels la densité est plus élevée sur la couche la plus extérieure du grain du fait du procédé de fabrication (atomisation-séchage). Cette densité élevée est observée tout au long du frittage. Pour les échantillons tamisés-forcés la densité élevée à la surface des agglomérats est probablement liée au fait que le tamisage-forçage tasse plus les agglomérats en surface qu'au cœur. Là encore cet effet ne disparaît pas au cours du frittage. Il faut toutefois noter qu'il n'y a pas eu de corrections de faites sur les niveaux de gris et qu'on les a supposés reliés à l'absorption seule de UO_2 , donc à la densité.

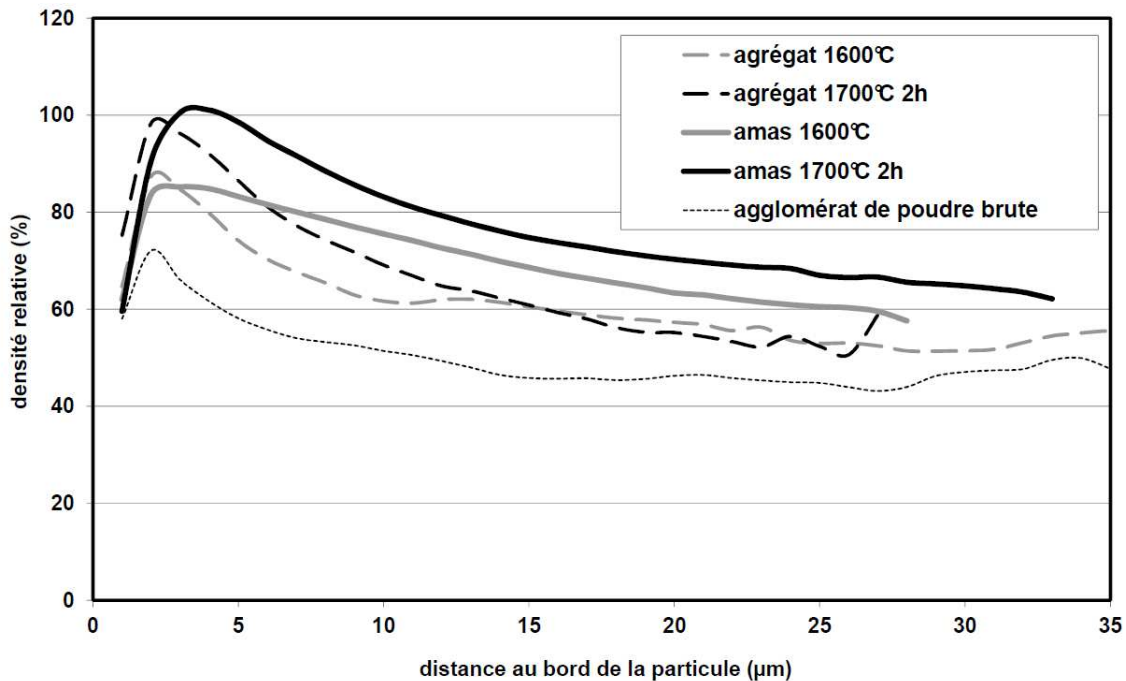


FIGURE 1.5 – Densité intra-agglomérat en fonction de la distance à la surface de l'agglomérat

Un échantillon de $(U, Pu)O_2$ avait pu être transporté à l'ESRF (ce qui avait fait l'objet préalable d'une Commission de Sécurité des Installations) mais sa double enveloppe (ayant pour fonction une double barrière contre la contamination) ne permettait pas de bien le localiser sur le porte-échantillons. Étant mal centré (sur le côté de la tige d'acier au lieu d'être au dessus) la reconstruction 3D n'a pas pu se faire, on a pu seulement obtenir quelques images en 2D en

transmission entre le seuil de U et de Pu et au dessus du seuil de Pu. Elle laisse, cependant, distinguer les agrégats de UO_2 d'un agrégat de PuO_2 .

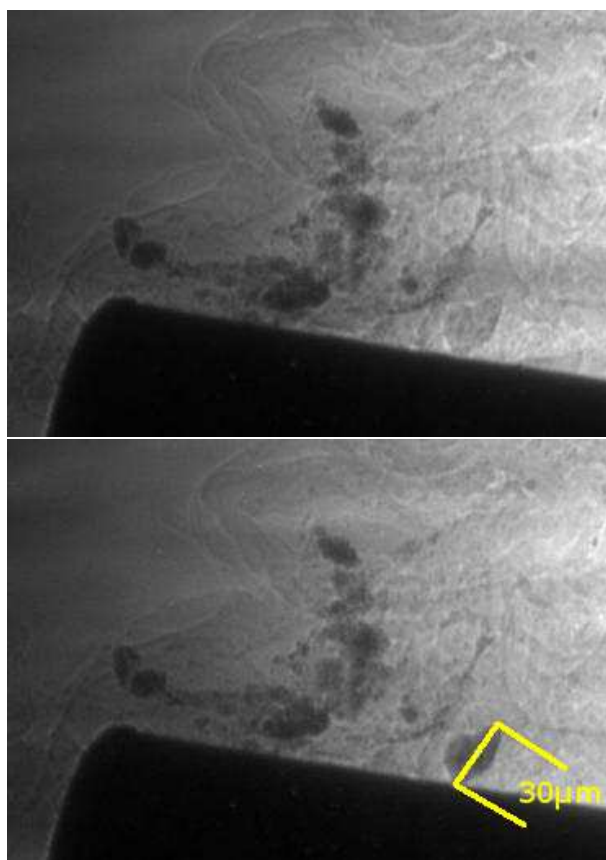


FIGURE 1.6 – Image en transmission d'un échantillon entre le seuil de U et celui de Pu ($E=17,5\text{keV}$ - image du haut) et au dessus du seuil de Pu ($E=18,5\text{keV}$ - image du bas)

1.2 MEB environnemental

Dans le cadre d'une collaboration entre le Département d'Études du Combustible (DEC) et les Laboratoires de Microscopie Électronique et Environnementale (LM2E) et des Interfaces de Matériaux en Évolution (LIME) UMR 5257 - R. Podor, N. Clavier) de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule, G.I. Nkou Bouala a étudié dans son stage de master I puis de Master II de Chimie Séparative, Matériaux et Procédés (CSMP), intitulé "Etude du frittage de systèmes simplifiés par microscopie électronique à balayage à haute température " l'évolution d'agglomérats denses de cristallites de CeO_2 et de Nd_2O_3 en température au microscope environnemental [GINB2012].

La morphologie initiale des agglomérats denses de CeO_2 , i.e. avant frittage, consiste en des sphères de 200 ou de 600 nm de diamètre en fonction du protocole d'obtention, tandis que celle des agglomérats denses de Nd_2O_3 était soit cylindrique ($3\text{ }\mu\text{m}$ de longueur, $1,5\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre), soit en prismes hexagonaux ($6\text{ }\mu\text{m}$ d'arête), soit cubique polydisperse (arêtes de 2 à $9\text{ }\mu\text{m}$).

Un agglomérat dense de CeO_2 isolée a été suivie à différentes températures (900 , 1100 et 1200°C) et l'analyse d'image (électrons secondaires) a permis de suivre l'évolution du nombre de grains

dans cet agglomérat au cours du temps à une température fixée. À 1100°C et 1200°C le nombre de grains dans l'agglomérat passe de 250 à 1 en 210 (resp. 25) minutes. Les grains fins gardent une forme sphérique.

De tels grains fins de même diamètre ou de diamètre différent pourraient servir de matière première pour une nouvelle expérience de frittage en vue d'une validation du modèle à l'échelle sub-granulaire.

Dans ces expériences la taille de la zone de contact entre "particules" (i.e. agglomérats denses) a été suivie, ainsi que l'angle dièdre apparent jusqu'à l'obtention d'un grain unique pour chacun de ses agglomérats denses, configuration dans laquelle les grandeurs suivies correspondent effectivement respectivement au cou et à l'angle dièdre entre deux grains.

1.3 Autres pistes

L'étude bibliographique montre que récemment le frittage de systèmes hétérogènes de poudres a été étudié par Olmos-Navarette [LRO2010] pour une poudre de cuivre atomisée avec une large distribution de taille de particules comme matériau modèle, avec des défauts modèles (porosités artificielles comme défauts d'empilement et particules d'alumine comme inclusions inertes). Le frittage a pu être réalisé in-situ sous le faisceau de rayons X à l'ESRF et être suivi en 3D. Cependant, certaines caractéristiques microstructurales telle la taille de cou n'a pas pu être mesurée faute d'une résolution suffisante. La distribution de taille de pores a toutefois pu être mesurée.

Parmi les autres pistes à explorer, une autre possibilité, toujours en μ -tomographie, au lieu d'observer en transmission, i.e. d'obtenir une information sur la porosité, serait de travailler en contraste de phase afin d'obtenir une reconstruction 3D des joints de grains.

Moyens de validation à l'échelle des milieux continus

Sommaire

2.1	Interface grain/gaz - aire et courbure moyenne	113
2.1.1	Les microscopies optique et électronique à balayage	113
2.1.2	La diffusion de neutrons aux petits angles	114
2.2	Texture 3D	118
2.3	Autres techniques	120

2.1 Interface grain/gaz - aire et courbure moyenne

Les modèles de frittage, qui considèrent la pastille comme un milieu continu, reposent sur la notion de contrainte de frittage qui est fonction de l'aire de l'interface solide/gaz par unité de volume ainsi que de la courbure moyenne de ces mêmes interfaces.

Dans ce cadre, trois techniques ont été utilisées pour étudier l'évolution de la taille des pores à différents stades du frittage de pastilles de combustible $(U, Pu)O_2$ dopé au chrome :

- la microscopie optique,
- la microscopie électronique à balayage,
- la diffusion de neutrons aux petits angles.

2.1.1 Les microscopies optique et électronique à balayage

La microscopie optique est utilisée au grossissement "x2" enregistrée sur 12 images dont les pixels font $2.8\mu m$ d'arête, "x10" sur 300 images. Cette technique couvre la gamme d'observation de $30\mu m$ à 1 cm .

La microscopie électronique à balayage fournit, au grossissement "x500", une série de 10 champs de 256×256 pixels couvrant des dimensions linéaires de 1 à 20 ou $30\mu m$ et, au grossissement "x2000", 25 champs de 128×128 pixels correspondant à une gamme d'échelle d'observation allant de 0.2 à $1\mu m$.

On ne descend pas avec cette dernière technique en dessous de 200 nm . Par ailleurs, ces distributions de taille 2D nécessitent une correction afin de remonter à une distribution 3D. La littérature [CCT1983] fournit des démarches numériques pour y arriver.

La figure 2.1 montre, sur un exemple pour lequel on a effectué cette démarche $((U, Pu)O_2$ fritté

à 1700°C pendant 4 heures), la densité de population obtenue en fonction du diamètre des pores. Chacun des estimateurs de densité de population est calculé à partir des échantillons par la méthode des noyaux (ici des noyaux gaussiens ont été choisis). On a représenté en gras la courbe résultante qui utilise, dans chaque gamme de diamètre, les données issues de la technique la plus adaptée.

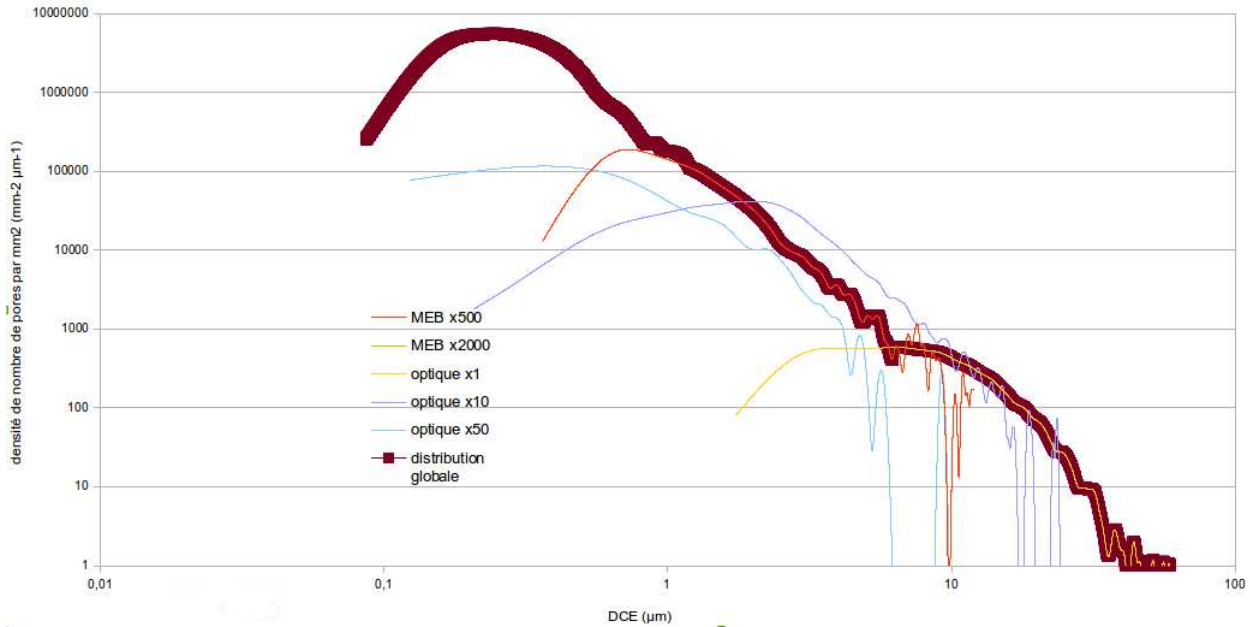


FIGURE 2.1 – Densité de population de pores en fonction de leur diamètre

2.1.2 La diffusion de neutrons aux petits angles

Les matériaux à base d'actinides étant peu perméables aux rayons X du fait de leur nombre de charge Z élevé ; les X traversent tout au plus 200 μm de matériau, seuls les neutrons peuvent traverser un objet centimétrique du type d'une pastille dans le cadre d'une analyse non destructive.

La diffusion aux petits angles permet de déterminer la forme et l'organisation de particules, dans notre cas des pores, dans un milieu homogène, dans notre cas la matrice $(U, Pu)O_2$ [JPC1999]. Pour mesurer des tailles de 0,5 à 50 nm avec des neutrons de longueur d'onde comprise entre 0,1 et 0,2 nm il faut que l'angle θ du vecteur de diffusion \vec{q} avec $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$ soit suffisamment petit. Un faisceau de neutrons est envoyé sur l'échantillon et on étudie les variations de l'intensité diffusée en fonction de θ .

Par ailleurs, on va voir que par diffusion de neutrons aux petits angles, on peut, lorsque leur longueur d'onde est négligeable par rapport aux rayons de courbure des pores ($\rho \gg 100\text{nm}$), obtenir l'aire totale de l'interface solide/gaz, tandis que lorsque ces pores sont nanométriques, cette technique donne aussi la distribution de taille des pores.

Cette technique a déjà été utilisée dans les études de matériaux nucléaires ([ADH1983]) pour mesurer la distribution de la phase secondaire MgO présentant, comme dans le cas des pores,

un contraste aux neutrons par rapport à la matrice UO_2 .

Les essais que nous avons réalisés sur UO_2 et $(U, Pu)O_2$ en vue de l'étude de leur porosité ont été réalisés au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) sur la ligne de neutrons PAXE (5G-4) du réacteur Orphée au CEA de Saclay.

Le dispositif expérimental est celui représenté en figure 2.2. La grandeur intéressante, caracté-

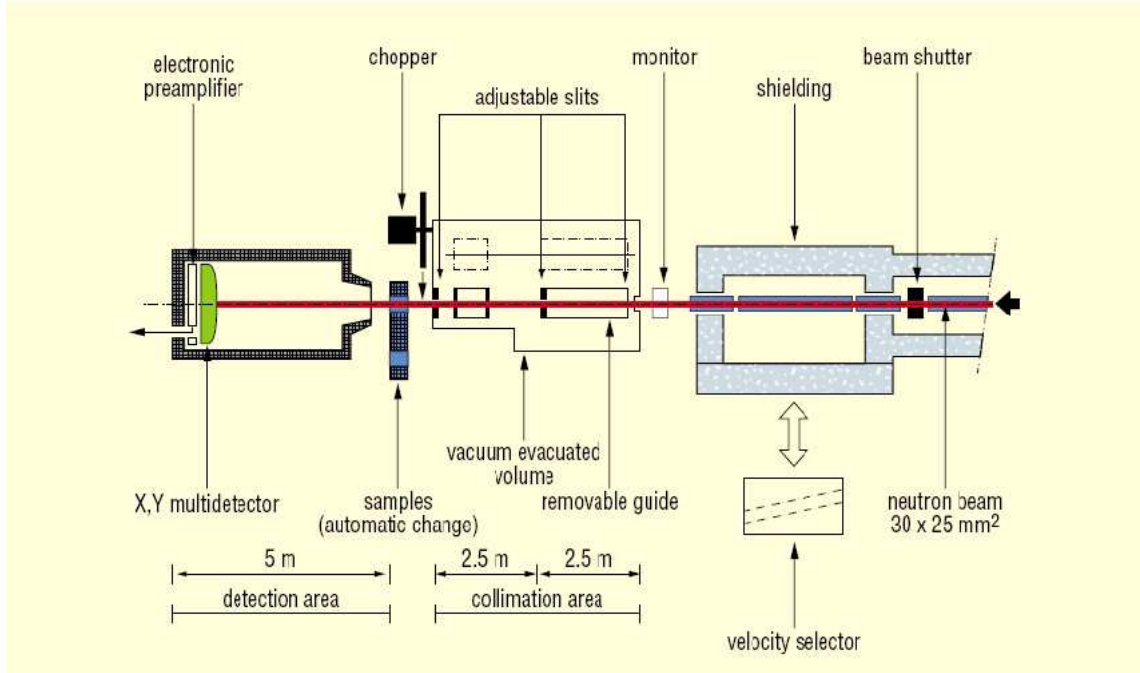


FIGURE 2.2 – schéma de principe du dispositif DNPA sur la ligne PAXE au LLB (<http://www-llb.cea.fr/fr-en/pdf/paxe-llb.pdf>)

ristique du matériau étudié est la section efficace différentielle (par unité d'angle solide) et par unité de volume, notée : $\sigma(q)$ où \vec{q} est le vecteur de diffusion des neutrons.

$$\sigma(q) = \left. \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right|_q \quad (2.1)$$

La grandeur directement mesurée par le détecteur XY est l'intensité diffusée $I_N(q)$ dans l'angle solide $\Delta\Omega$ d'une cellule de détecteur. Elles sont reliées par la relation :

$$I_N(q) = \Phi \epsilon A \Delta\Omega T e \sigma(q) \quad (2.2)$$

dans laquelle :

- Φ est le flux incident de neutrons en $cm^2 s^{-1}$,
- ϵ est l'efficacité du détecteur (sans unité),
- A l'aire de la surface d'une cellule du détecteur en cm^2 ,
- $\Delta\Omega$ l'angle solide sous lequel de l'échantillon (considéré comme ponctuel) on voit une cellule du détecteur,
- T la transmission de l'échantillon (sans unité),
- e est l'épaisseur de l'échantillon en cm ,

- σ est en cm^{-1} .

Pour un ensemble d'atomes différents, chaque élément α comportant n_α atomes de longueur de diffusion cohérente a_α et de section efficace de diffusion incohérente σ_{inc}^α on a [JPC1999] :

$$\sigma(q) = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} + \sum_{\alpha, \beta} \langle a_{\alpha} \rangle \langle a_{\beta} \rangle \sum_{i, j}^{n_{\alpha}, n_{\beta}} \left\langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i^{\alpha} - \vec{r}_j^{\beta})} \right\rangle \quad (2.3)$$

où i et j désignent les sites cristallographiques des atomes qui diffusent. Le premier terme qui est une diffusion incohérente (pas de cohérence entre la position et la valeur du spin nucléaire) est constante et ne varie pas avec q . Elle n'apporte pas d'information en DNPA, on l'enlève du signal.

La seconde partie n'est pas utilisée sur les atomes eux-mêmes mais sur des groupes d'atomes appelés "diffuseurs". Il est de la forme :

$$\sigma_{coh}(q) = \frac{1}{V} (\rho_{\alpha} - \rho_{\beta})^2 \left| \int_V e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}^{\alpha} - \vec{r}^{\beta})} dV \right|^2 \quad (2.4)$$

Cette dernière intégrale dépend de l'organisation du solide qui est aussi reliée à ses propriétés thermodynamiques. Elle s'écrit en termes de facteurs de structures partiels S et de facteurs de forme P des particules. Pour un milieu biphasé avec un soluté α et un solvant l , $\rho_{\alpha} = a_{\alpha} - a_l \frac{v_{\alpha}}{v_l}$ où v représente le volume.

Au final, pour un milieu bi-phasé on a :

$$\sigma_{coh}(q) = (\Delta\rho)^2 N_p V_p S(q) P(q) \quad (2.5)$$

$\Delta\rho$ est appelé contraste. On calcule ici le contraste entre $(U_{0,89}Pu_{0,11})O_2$ et l'air. $\bar{b}_{matrice} = 0,89 \bar{b}_{UO_2} + 0,11 \bar{b}_{PuO_2}$ avec $\bar{b}_{UO_2} = \frac{b_{238U} + 2b_O}{3}$ et $b_{238U} = 0,8417 \cdot 10^{-12} cm$ et $b_O = 0,58 \cdot 10^{-12} cm$ avec 74% de ^{239}Pu et 19% de ^{240}Pu on a $b_{Pu} \simeq 0,74 \cdot 0,77 \cdot 10^{-12} + 0,19 \cdot 0,35 \cdot 10^{-12} \simeq 0,686 \cdot 10^{-12} cm$. Par ailleurs, $V_{at} \simeq 13,578 \text{\AA}^3$. On arrive à un contraste $(\Delta\rho)^2 = 2,05 \cdot 10^{-3}$

Il reste à traiter les termes $S(q)$ et $P(q)$. Ils dépendent des approximations les plus adaptées au système que l'on étudie quant à la forme et la taille des inclusions (vis-à-vis de la longueur d'onde des neutrons).

Si la taille des pores est petite devant la longueur d'onde des neutrons alors, on est dans le cas de l'approximation de Guinier :

$$I(q) = I(0) e^{-\frac{1}{3} \xi^2 q^2} \quad (2.6)$$

avec ξ le rayon de l'inclusion, appelé rayon de giration, soit une loi en logarithmes de type : $\ln(I(q)) = \ln(I(0) - \frac{q^2 \xi^2}{3})$.

Pour les pores de grande taille devant la longueur d'onde, l'allure de $\ln(I)$ en fonction $\ln(q)$ est une droite décroissante de pente -4 (loi de Porod). Dans cette plage, les neutrons voient les interfaces grain/gaz comme s'il s'agissait de plans. L'approximation suivante est alors valable :

$$I \simeq 2\pi (\Delta\rho)^2 \phi (1 - \phi) \frac{4}{\xi} \frac{1}{q^4} \quad (2.7)$$

dans laquelle le terme $\phi(1 - \phi) \frac{4}{\xi}$ représente l'aire d'interface grain/gaz par unité de volume de matériau. C'est ainsi une grandeur accessible dans le cas des gros pores.

Deux séries d'échantillons ont été étudiées : des échantillons de $(U, Pu)O_2$ dont certains ont été dopés au chrome, d'autres des échantillons de UO_2 . Ce sont des pastilles de 5,6mm de diamètre et de 0,7mm d'épaisseur.

Sur un échantillon de $(U, Pu)O_2$ peu fritté (1550°C), appelé "MIR55", la porosité est encore de taille importante. Elle a été étudiée à 3 longueurs d'onde : 6, 15 et 20 Å. On trouve, pour cet

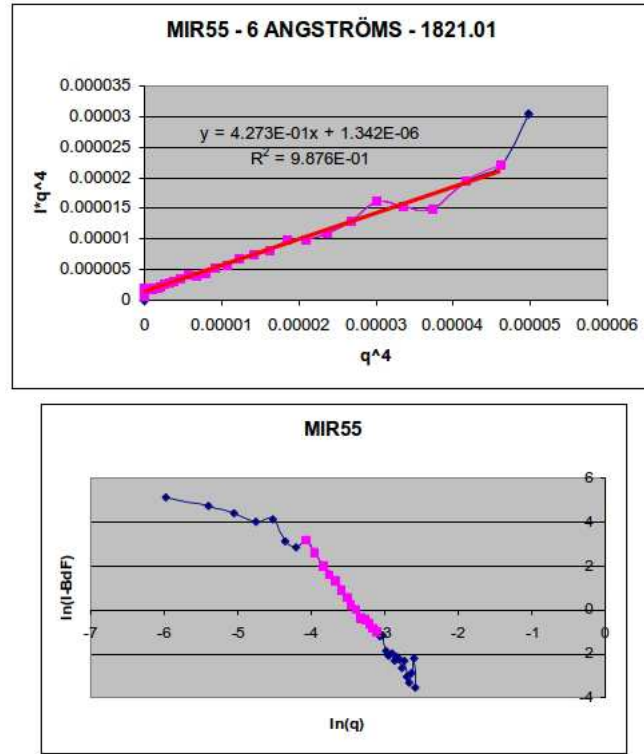


FIGURE 2.3 – Étude par DNPA d'un échantillon de $(U, Pu)O_2$ (MIR55)

échantillon, une relation linéaire entre Iq^4 et q^4 de type loi de Porod dont l'ordonnée à l'origine y_0 permet de calculer l'aire totale de ces interfaces dans le volume traversé par le faisceau de neutrons.

Un des échantillons de UO_2 présentait des pores de taille nanométrique. Dans ce cas de figure la DNPA permet d'obtenir comme information supplémentaire la taille des pores.

On a alors pu calculer la contrainte de frittage donnée par Reid 4.1 p. 27 et ainsi estimer la contrainte de frittage. La dérivée par rapport à la densité est faite par différence finie entre les valeurs de nos (quelques) différents échantillons, prélevés à différents instants du frittage, de notre série. On voit que dans le cas d'un échantillon dopé chrome la contrainte de frittage est faible dès 1600°C, signifiant qu'il ne reste qu'un faible moteur pour la poursuite de l'évolution dans la suite du traitement thermique.

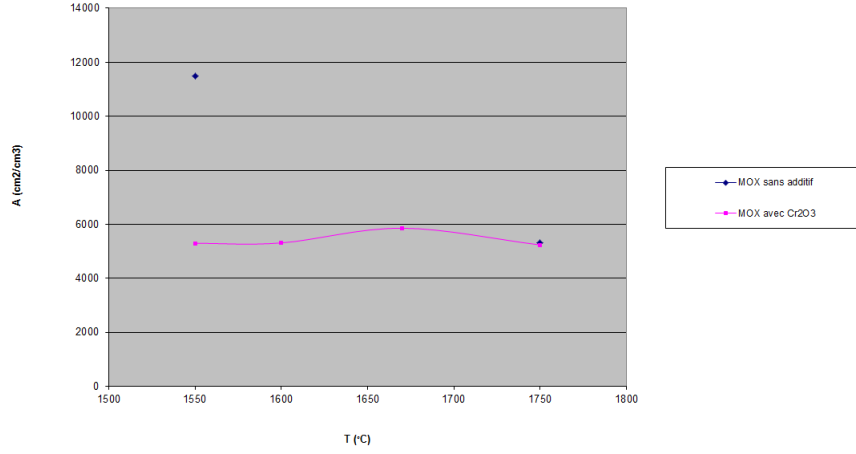


FIGURE 2.4 – Évolution de l'aire de l'interface grain/gaz (DNPA) lors du frittage du MOX - effet de l'additif Cr_2O_3

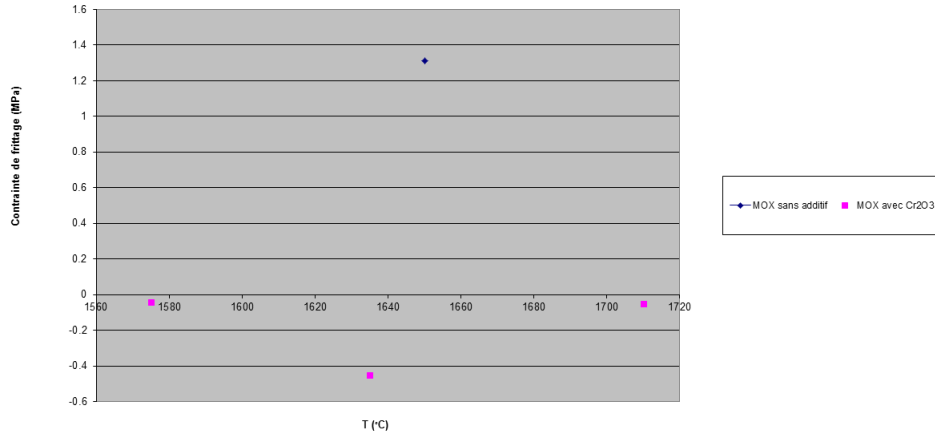


FIGURE 2.5 – Évolution de la contrainte de frittage lors du frittage du MOX - effet de l'additif Cr_2O_3

2.2 Texture 3D

Une autre expérience a été menée au LLB sur la ligne 3T1 en vue d'évaluer le suivi du nombre de grains lors du frittage à l'aide d'une étude de la texture 3D aux neutrons. Elle permettrait de suivre l'évolution du volume de chacune des orientations cristallines différentes lors du frittage (diffraction de neutrons).

Cette technique consiste à tracer, à partir des intensités diffractées, les figures de pôles directes pour une orientation $\{hkl\}$ donnée, comme indiqué dans la figure 2.6. Il s'agit de la projection stéréographique sur un plan de référence (surface de l'échantillon) de la distribution volumique des densités de pôles $f(\vec{g})$ (avec $\vec{g} = (h, k, l)$ dans un repère lié à l'échantillon) de tous les cristallites de l'échantillon sondé [MHM2008]. L'ensemble des cristallites dont les orientations ne

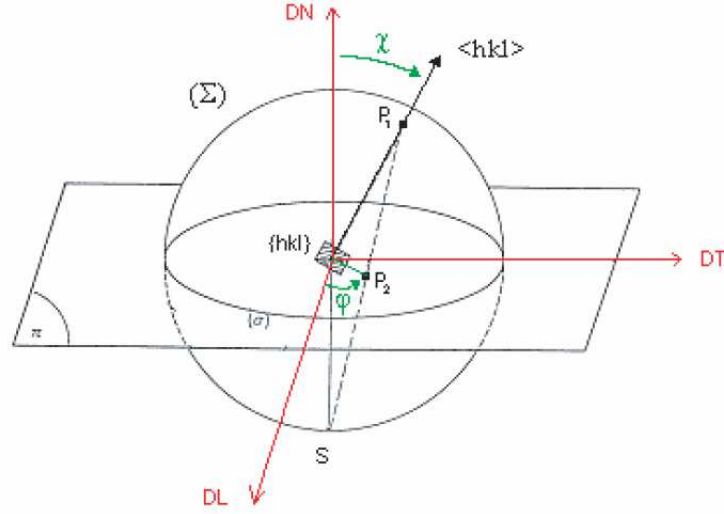
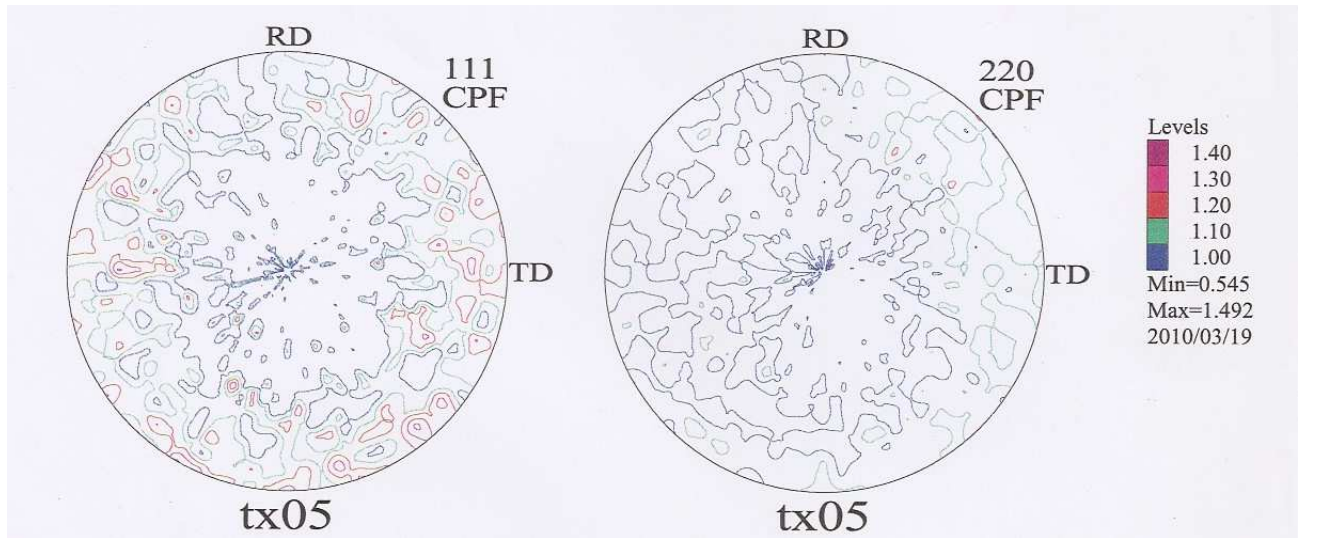


FIGURE 2.6 – Projection stéréographique [MHM2008]

diffèrent que par rotation d'un angle γ autour de $\langle hkl \rangle$ s'additionnent dans la figure de pôle :

$$q_{hkl}(\chi, \phi) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\vec{g}) d\gamma \quad (2.8)$$

Sur les échantillons de $(U, Pu)O_2$ testés (pastilles d'un volume de l'ordre du cm^3 , même après frittage à $1700^\circ C$, il restait suffisamment de directions cristallographiques différentes pour que la texture soit encore celle d'un matériau totalement désorienté comme le montre la figure 2.7.

FIGURE 2.7 – Figure de pôles $\{111\}$ et $\{220\}$ obtenues par diffraction de neutrons

2.3 Autres techniques

La microscopie électronique avec diffraction d'électrons (Electron Back-scattered Diffraction - EBSD) pourrait apporter l'information de variation du nombre de grains au cours du frittage sur des coupes 2D d'échantillons prélevés à différents instants du cycle de frittage.

3

Conclusion

On a vu qu'à l'échelle de l'agglomérat de $(U, Pu)O_2$, la tomographie X haute résolution était un outil potentiel de suivi du frittage sur des échantillons prélevés tout au long du cycle de frittage.

Tandis qu'à cette même échelle, et avec une résolution supérieure, le MEB environnemental donnait des informations in situ mais en ne pouvant observer que la surface de l'échantillon. Cependant, la taille des échantillons étant de l'ordre de la profondeur de champ, on peut observer la demi-épaisseur de l'échantillon vue de l'extérieur.

À l'échelle de la pastille, la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles est un outil qui vient compléter les observations optiques et de Microscopie Électronique en Balayage pour ce qui concerne la distribution de taille des pores associés, et ce sans problème d'échantillonnage du fait du volume de matériau sondé.

Conclusion - perspectives

À l'échelle sub-granulaire on peut considérer que le modèle développé apporte deux nouveautés par rapport aux autres modèles analogues : il prend en compte la diffusion en volume grâce à la continuité du champ de déplacement et donc du potentiel chimique dans le volume du grain. Il nécessite, cependant, encore du travail numérique et d'être éprouvé en le confrontant à un assez grand nombre de cas de figure de simulation. Du point de vue expérimental des données consolidées de coefficients de diffusion intergranulaires et en volume sur un même lot de matériau (ce qui est rarement le cas dans la littérature) pourraient être intéressantes afin de s'affranchir des variations inter-lots de teneurs en impuretés.

En vue de passer à une échelle supérieure (simuler le comportement d'une dizaine de grains au contact) un travail de parallélisation du modèle à l'échelle sub-granulaire serait à développer afin de mettre en œuvre l'algorithme de type Marini-Quateroni.

Les fonctionnalités du modèle à l'échelle sub-granulaire de frittage ont commencé à être étendues au frittage Spark Plasma Sintering (SPS) en ajoutant un potentiel électrique calculé dans le volume des grains et un champ de température variable dans l'espace du fait des sources locales de chaleur induites par l'effet Joule du courant électrique de la machine SPS. On a pu retrouver, par exemple, le fait que la température est plus élevée en périphérie du joint de grains là où les lignes de courant se resserrent. La collaboration sur le sujet avec le SCPTS de Limoges se poursuit toujours dans le cadre de la thèse de Radostin Blazhev (Annexe C, p.133).

Dans un deuxième temps, lorsque la modélisation à composition constante sera jugée satisfaisante, l'adjonction au modèle de la diffusion chimique des éléments sera possible.

Dans l'optique de simuler le comportement d'un Volume Élémentaire représentatif d'un retrait de cœur de pastille, je co-encadre une thèse en cours, celle de Sylvain Martin intitulée "Modélisation du frittage de la pastille de matériau", (début de la 3^{ème} année de thèse), avec comme directeurs de thèse : K. Saleh de l'Université de Technologie de Compiègne, J. Fortin et M. Guessasma de l'Université de Picardie-Jules-Verne). La méthode des Éléments Discrets (Dynamique des Contacts) y est mise en œuvre pour représenter les interactions entre un grand nombre de grains. Les particules sont représentées par des sphères dont l'interpénétration est autorisée pour représenter la densification. Plusieurs articles ont montré la pertinence de cette approche ([LRO2010], [CLM2010]). La loi de contact est composée d'une force attractive et d'un frein visqueux qui intègre les aspects cinétiques. La force attractive provient de la variation de rayon de courbure entre la surface libre du grain et la surface du joint de grains qui traduit un gradient de contrainte correspondant. Le frein visqueux représente la diffusion au joint de grains qui, en créant un défaut de matière au point de contact, est à l'origine de la densification. Pour des grains de l'ordre du micromètre, les forces d'interactions deviennent très grandes en comparaison au poids des particules. De plus, les vitesses de densification peuvent varier de sept

ou huit ordres de grandeurs entre les contacts voisins selon l'avancement du frittage de chacun des contacts. La résolution d'un tel système pose des problèmes de convergence et de stabilité numérique.

Le principal avantage de la Dynamique des Contacts [MJ1999] est de permettre l'utilisation d'un pas de temps élevé, typiquement de l'ordre de $10^{-3}s$, grâce à un schéma de résolution implicite. A titre de comparaison, les méthodes explicites autorisent un pas de temps maximum de l'ordre de $10^{-15}s$ dans le cas de particules métalliques de quelques dizaines de micromètres [LRO2010]. Le modèle a été implémenté dans le code MULTICOR développé à l'Université de Picardie Jules Verne [MJF2005]. Des simulations ont été effectuées pour des empilements monodisperses et polydisperses de 1500 particules en 2D.

Les aspects numériques sont étudiés, afin d'optimiser le temps de calcul et la précision des résultats, comme l'influence du pas de temps, l'initialisation des forces de contact, ou la recherche d'un critère d'arrêt des itérations le plus représentatif possible de l'état du système. Actuellement, l'évolution des paramètres caractéristiques, tel le rayon du cou, se superpose bien avec l'évolution affine caractéristique d'un frittage sans réarrangement. La version 3D a permis de valider les résultats, de façon plus précise, avec le suivi des paramètres caractéristiques tels la densité, la nombre de coordination et le réarrangement des grains.

Pour les études relatives à l'adjuvant Cr_2O_3 , des points restent encore à éclaircir, notamment la démonstration d'une éventuelle phase amorphe aux joints de grains qui serait le vestige d'un film liquide de composition CrO deux expériences sont prévues à cette fin : d'une part on a envoyé des échantillons à l'Institut des Transuraniens à Karlsruhe pour des observations au microscope électronique à transmission sur lames minces, d'autre part la spectroscopie XPS-UPS de fractures intra et inter-granulaires de $(U, Pu)O_2$ sont possibles au CEA de Valduc avec lequel on a pu établir en 2013 une convention de transport. Une thèse va être proposée pour poursuivre ces études.

L'étude des défauts ponctuels devrait pouvoir être effectuée en mettant en œuvre en boîte-à-gants, dans le cadre d'un stage post-doctoral, le dispositif de conductivité électrique qui a mis au point en inactif.

L'ensemble des travaux permet d'améliorer la compréhension que l'on a du frittage et, de là, s'en assurer une meilleure maîtrise.

A

Liste des publications

A.1 Liste des publications

D. Proust, J. Léchelle, A. Meunier and A. Lajudie, "Hydrothermal reactivity of mixed-layer kaolinite/smectite and implications for radioactive waste disposal", *European Journal of Mineralogy*, 1990, 2, 313-325

D. Proust, J. Léchelle, A. Lajudie and A. Meunier, "Hydrothermal reactivity of mixed-layer kaolinite smectite : experimental transformation of high-charge to low-charge smectite", *Clays and Clay Minerals*, Vol 38, N  4, 415-425, 1990

R. Atabek, A. Lajudie, J. Léchelle and Roland Push, "Pilot Field Experiment with Canister-Embedding Clay under Simulated Repositories Conditions", *Engineering Geology*, 28 (1990) 291-302

R. Pusch, O. Karnland, A. Lajudie, J. Léchelle and A. Bouchet, "Hydrothermal field experiment simulating steel canister embedded in expansive clay - Physical behavior of the clay". In. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV* (C. G. Sombret, ed.). *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, 257, 547-556

R. Pusch, O. Karnland, A. Lajudie, J. Léchelle, A. Bouchet, "Hydrothermal field test with French candidate clay embedding steel heater in the Stripa mine", *Svensk Kärnbränslehantering AB* (Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co) Technical : SKB TR-93-02, 1993

J. Léchelle, M. Trotabas, "A mechanistic approach for the modelling of MOX fuel pellet sintering", in *IAEA-TECDOC-1166*, "Advanced methods of process/quality control in nuclear reactor fuel manufacture", proceedings of a technical committee held in Lingen, Germany, 18-22 october 1999, pp65-77

J. Léchelle, R. Boyer, M. Trotabas, "A mechanistic approach of the sintering of nuclear fuel ceramics", *Materials Chemistry and Physics* 67 (2001) 120-132, DOI :10.1016/S0254-0584(00)00429-6

H. Monchot and J. Léchelle, "Statistical non-parametric methods for the study of fossil populations", *Paleobiology*, 28(1) 2002 pp. 55-69

J. Léchelle, P. Bleuet, P. Martin, E. Girard, F. Bruguier, M.-A. Martinez, A. Somogyi, A. Simionovici, M. Ripert, F. Valdivieso, P. Goeuriot, " μ -XANES and X-ray μ -tomography study of oxidation state, morphology and chemistry evolution during nuclear fuel sintering", Nuclear Science Symposium Conference Record, 2003 IEEE, Volume 2, 19-25 Oct. 2003 Page(s) :772 - 775 Vol.2

E. Girard, F. Valdivieso, P. Goeuriot, J.-M. Chaix, G. Chiarelli, J. Léchelle, "Sintering with Heterogeneities - Characterization and Modelling of the Microstructural Evolution", Key Engineering Materials Vols. 264-268 (2004) pp. 197-200

J. Léchelle, P. Bleuet, P. Martin, E. Girard, M.-A. Martinez, A. Somogyi, A. Simionovici, M. Ripert, F. Valdivieso, "Micro-XANES and X-ray microtomography study of oxidation State, morphology, and chemistry evolution during nuclear fuel sintering", IEEE Transactions on Nuclear Science, Aug. 2004, Volume : 51, Issue : 4 pp 1657- 1661

C. Guéneau, S. Chatain, S. Goss  , C. Rado, O. Rapaud, J. Lechelle, J.-C. Dumas, C. Chataillon, "A thermodynamic approach for advanced fuels of gas-cooled reactors", Journal of Nuclear Materials, 2005, v. 344, iss. 1-3 [special issue], p. 191-197

J. Léchelle, L. Aufore and M. Reynaud, "Reactivity of mixed uranium and plutonium nitride with silicon carbide as materials for Gas Fast Reactors", in Recent Advances in Actinide Science, Edited by R. Alvarez, ND Bryan and I May, Royal society of Chemistry Publishing, The proceedings of the eighth actinide conference, Actinide 2005, held at the University of Manchester, UK, on 4-8 July 2005, p 328-330

M. Ajdour, J. Léchelle, F. Valdivieso, P. Goeuriot, K. Saikouk, R. Boyer, "Sintering Simulation at a Scale Lower than the Grain Size", Advances in Science and Technology 45 (2006) 516-521 - [http ://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00293423/fr/](http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00293423/fr/)

E. Girard, J.-M. Chaix, F. Valdivieso, P. Goeuriot and J. Léchelle, "Local study of defects during sintering of UO_2 : image processing and quantitative analysis tools", Image Anal Stereol 2008 ;27 :79-85

D. Prieur, A. Jankowiak, C. Leorier, N. Herlet, L. Donnet, P. Dehaut, J. Léchelle, J.-P Laval, P. Blanchart, "Influence of the microstructure on the $U_{1-y}Am_yO_{2-x}(y = 0.1;0.15)$ pellet macroscopic swelling", Advances in Science and Technology Vol. 73 (2010) pp 104-108, doi :10.4028/www.scientific.net/AST.73.104

D. Prieur, A. Jankowiak, J. Léchelle, N. Herlet, P. Dehaut, P. Blanchart, "Reactive sintering of $U_{0.85}Am_{0.15}O_{2-x}$ blanket fuels in various oxygen potentials", Journal of Nuclear Materials, Volume 424, Issue 1, pp. 285-288. doi : 10.1016/j.jnucmat.2012.02.002

J. Léchelle, S. Noyau, L. Aufore, A. Arredondo, F. Audubert, "Volume interdiffusion coefficient and uncertainty assessment for polycrystalline materials", diffusion fundamentals, 17 (2012) 2, pp. 1-39, (www.diffusion-fundamentals.org : : ISSN 1862-4138)

R.C. Belin, P.M. Martin, J. Léchelle, M. Reynaud, A.C. Scheinost, "Role of cation interactions in the reduction process in plutonium-americiu   mixed oxides", *Inorg. Chem.* 2013 52(6), pp. 2966-72, doi :10/1021/ic3023776

S. Martin, M. Guessasma, J. Léchelle, J. Fortin, K. Saleh, F. Adenot, "Simulation of sintering using a non-smooth Discrete Element Method. Application to the study of rearrangement", *Computational Materials Science*, Volume 84, March 2014, pp. 31-39

J. Léchelle, S. Martin, R. Boyer, K. Saikouk, "A sub-granular scale model for solid state free sintering : result on the evolution of two grains", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 49, 3, 2014, pp. 263-274

M. Chollet, J. Léchelle, R.C. Belin, J.C. Richaud, "In situ X-Ray diffraction study of point defects in Neptunium dioxide at elevated temperatures", *J. Appl. Cryst.*, 47, 2014, pp. 1008-1015, doi :10.1107/S1600576714007912

S. Berzati, S. Vaudez, R.C. Belin, J. Léchelle, Y. Marc, J.-C. Richaud and J.-M. Heintz, "Controlling the oxygen potential to improve the densification and the solid solution formation of uranium-plutonium mixed oxides", *Journal of Nuclear Materials* Volume 447, Issues 1-3, April 2014, pp. 115-124

S. Martin, R. Parekh, M. Guessasma, J. Léchelle, J. Fortin, K. Saleh, "Study of the sintering kinetics of bimodal powders. A parametric DEM study", *Powder Technology*, April 2014, in Press-corrected Proofs, [http ://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.03.057](http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.03.057)

A.2 Participation à colloques, congrès

J.-M. Chaix, J. Lechelle, "Simulation numérique d'empilements aléatoires d'amas de particules (Numerical simulation of random packing of particles)", Congrès, Effets de la microstructure et de la porositu   sur les propriétés mécaniques et physiques des matériaux MdP (Grenoble, 6-8 avril 1998) in Colloque national de métallurgie des poudres, Grenoble , France (06/04/1998), 1998, pp. 335-340, SF2M, Nanterre, France (1998) (Monographie) INIST-CNRS, Cote INIST : Y 31940, 35400007011803.0450

J. Léchelle, T. Albiol, M. Trotabas, "Modélisation mécaniste du MOX : code Salammbô", Congrès, Effets de la microstructure et de la porositu   sur les propriétés mécaniques et physiques des matériaux MdP (Grenoble, 6-8 avril 1998) in Colloque national de métallurgie des poudres, Grenoble , France (06/04/1998), 1998, pp. 341-346, SF2M, Nanterre, France (1998) (Monographie) INIST-CNRS, Cote INIST : Y 31940, 35400007011803.0450

J. Léchelle, P. Martin, E. Girard, M.-A. Martinez, A. Somogyi, A. Simionovici, M. Ripert, F. Valdivieso, " μ -XANES and X-ray μ -tomography study of oxidation state, morphology and chemistry evolution during nuclear fuel sintering", *Nuclear Science Symposium Conference Record*, 2003 IEEE, Publication Date : 19-25 Oct. 2003, Volume : 2, On page(s) : 772- 775 Vol.2, ISSN : 1082-3654 , ISBN : 0-7803-8257-9, INSPEC Accession Number : 8066682

J.-M. Chaix, E. Girard, P. Goeuriot, J. Léchelle, F. Valdivieso, "Analyse de l'évolution des

défauts lors du frittage d'une céramique", 28ème Journée ISS France 3 février 2005

E. Girard, J.-M. Chaix, C. Carry, F. Valdivieso, P. Goeuriot, J. Léchelle, "Exploitation des mesures locales de microstructure et de défauts contrôlés pour analyser l'évolution au cours du frittage d'une céramique", PMF2005, site universitaire de Cherbourg 18-20 mai 2005

M. Ajdour, J. Léchelle, F. Valdivieso, P. Goeuriot, K. Saikouk, R. Boyer, "Sintering simulation at a scale lower than the grain size", Conférence CIMTEC 2006, Acireale, Sicile, 5-9 juin 2006

J. Léchelle, E. Belval-Haltier, R. Belin, "Temperature Reactivity of Mixed Uranium and Plutonium Carbide Fuels with Silicon Carbide as an Inert Matrix. Efficiency of Refractory Metals as Interdiffusion Barriers.", Conférence Plutonium futures - the science 2006, Asilomar, Pacific Grove, California, July 9-13, 2006 UCRL-PROC-222342

M. Beauvy, P. Martin, S. Vaudez, L. Paret, V. Basini, J. P. Ottaviani, J. Léchelle, C. Dalmasso, "Basic science on advanced plutonium fuels : new investigations on structure, thermo-physical properties and radiation damage", Conférence Plutonium futures - the science 2006, Asilomar, Pacific Grove, California, July 9-13, 2006 UCRL-PROC-222342

C. Guéneau, S. Chatain, J.-C. Dumas, J. Léchelle, C. Rado, F. Defoort, N. Dupin, B. Sundman, H. Noel, R. Konings, "Fuelbase : a thermodynamic database for advanced nuclear fuels", in Proceedings HTR2006 : 3rd International Topical Meeting High Temperature Reactor Technology ; 01/10/2006 - 04/10/2006 ; Johannesburg ; Afrique du Sud, pp 225-232

M. Ajdour, J. Léchelle, F. Valdivieso, P. Goeuriot, "3D modeling of sintering - Case of two grains", American Institute of Physics Conference Proceedings 908, Materials Processing and Design ; Modeling, Simulation and Applications ; NUMIFORM '07 ; Proceedings (2007) 1363-1368

C. Guéneau, S. Chatain, S. Gossé, J.-C. Dumas, J.-P. Piron, J. Léchelle, Y. Pontillon, G. Ducros, C. Rado, F. Defoort, K. Froment, N. Dupin, B. Sundman, H. Noel, R. Konings, H. Kinoshita, C. Utton, "Fuelbase : a thermodynamic database for advanced nuclear fuels", International Information Exchange Meeting Thermodynamics of Nuclear Fuels - 2006 ; 27/11/2006 - 01/12/2006 ; Saclay ; France

C. Guéneau, S. Gossé, S. Chatain, N. Dupin, B. Sundman, C. Martial, J.-C. Dumas, C. Rado, J. Léchelle, H. Noel, C. Utton, H. Kinoshita, P. Gotcu, D. Manara, R. Konings, "Progress of the Fuelbase thermodynamic database for advanced nuclear reactors", 12th International Symposium on the Thermo-chemistry and Thermo-physics of Nuclear Materials (ST2 NM - 2008) ; 30/08/2008 - 03/09/2008 ; Pörschach ; Autriche

J. Léchelle, R. Boyer, K. Saikouk, "Modélisation du frittage à l'échelle granulaire application aux combustibles nucléaires", 3ème Séminaire des Matériaux Fluides à Hautes Températures (MFHT - 2008) ; 22/10/2008 - 24/10/2008 ; Gréoux-les-Bains ; France

A. Berche, C. Utton, C. Rado, J. Léchelle, B. Deschamps, T. Alpettaz, S. Chatain, C. Guéneau, "Thermochemical compatibility between carbides fuels and SiC for the Gas-cooled Fast Reactor", 39èmes Journées des Actinides (JDA - 2009) ; 28/03/2009 - 31/03/2009 ; La Grande

Motte ; France

C. Guéneau, A. Berche, S. Chatain, S. Gossé, C. Rado, J. Léchelle, J.-C. Dumas, C. Martial, N. Dupin, B. Sundman, "Compatibility at high temperature between candidate fuel materials for gas cooled fast reactors", 13th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (HTMC - 2009) ; 15/09/2009 - 18/09/2009 ; Davis (Californie) ; Etats-unis

A. Berche, C. Guéneau, T. Alpettaz, S. Gossé, S. Chatain, C. Rado, O. Dugne, J. Léchelle, F. Adenot, J.-C. Dumas, C. Martial, N. Dupin, B. Sundman, F. Hodaj, C. Chatillon, "Bilan des études de compatibilité des matériaux combustibles pour le réacteur RCG", Journées Plénières du GNR MATINEX - 2010 ; 13/01/2010 - 14/01/2010 ; Aix-en-Provence ; France

A. Pieragnoli, J. Léchelle, R.C. Belin, G. Cécilia, P.M. Martin, P.J. Valenza and A. Scheinost, "*PuCrO₃* compound : synthesis, structural and thermodynamic studies", Nuclear Materials Conference 2010, NUMAT2010, 4-7 octobre 2010, Karlsruhe, Germany

A. Berche, P. Benigni, J. Rogez, J. Léchelle, F. Adenot, "Optimal design of a nuclearised high temperature Knudsen Effusion Mass Spectrometry for nuclear applications", Workshop on Knudsen Effusion Mass Spectrometry (KEMS), April, 23 - 25, 2012, Juelich, Germany

S. Martin, M. Guessasma, J. Fortin, K. Saleh, J. Léchelle, F. Adenot, "Modélisation du frittage par une approche de dynamique des contacts", 11ième Colloque National en Calcul des Structures, CSMA2013, 13-17 mai 2013, Presqu'île de Giens, France

J. Léchelle, M.-H. Mathon, G. Cécilia, L. Afore and E. Belval-Haltier, "Investigating the sintering stress of heavy Element materials by means of SANS", International Conference on Neutron Scattering (ICNS), 8-12 juillet 2013, Edinburgh, Écosse

R. Blazhev, I. Saykova, J. Léchelle, N. Pradeilles, A. Maître, "Modeling and analysis of the electric field effects at macroscopic to mesoscopic scales in spark plasma sintering", Anniversary Scientific Conference with International Participation 60 Years UCTM, June 4-5, 2013, Sofia, Bulgaria

J. Léchelle, S. Martin, "Sintering modeling for nuclear fuel : from grains to mesoscopic scale", Anniversary Scientific Conference with International Participation 60 Years UCTM, June 4-5, 2013, Sofia, Bulgaria

R. Blazhev, J. Léchelle, N. Pradeilles, G. Antou, I. Seikova, A. Maître, "Numerical modeling of temperature gradient evolution during Spark Plasma Sintering process : a macroscopic and sphere-to-sphere approach", CERMODEL2013, 10-12 juillet 2013, Trento, Italie

B

Brevets

(WO2011080475) Cermet with improved heat conductivity and nuclear fuel comprising said cermet Pub. No. : WO/2011/080475 International Application No. : PCT/FR2010/052910 Publication Date : 07.07.2011 International Filing Date : 23.12.2010 Applicants : Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives [FR/FR] ; 25 rue Leblanc Bâtiment " Le Ponant D " F-75015 Paris (FR) (For All Designated States Except US). Matheron, Pierre [FR/FR] ; (FR) (For US Only). Brothier, Méryl [FR/FR] ; (FR) (For US Only). Lechelle, Jacques [FR/FR] ; (FR) (For US Only). Derriennic, Tangui [FR/FR] ; (FR) (For US Only) Inventors : Matheron, Pierre ; (FR). Brothier, Méryl ; (FR). Lechelle, Jacques ; (FR). Derriennic, Tangui ; (FR)

Ma contribution dans ce brevet a consisté à calculer la conductivité thermique équivalente d'un Volume Élémentaire Représentatif des propriétés thermiques du matériau composite contenant des amas ellipsoïdaux aplatis de UO_2 mono ou bi-modaux selon l'axe ou perpendiculairement à l'axe d'aplatissement.

Une différence de température est imposée entre deux faces en vis-à-vis du VER (cubique) et le flux de chaleur est calculé sur une de ces faces (cf figure B.1). On en déduit ainsi une conductivité équivalente.

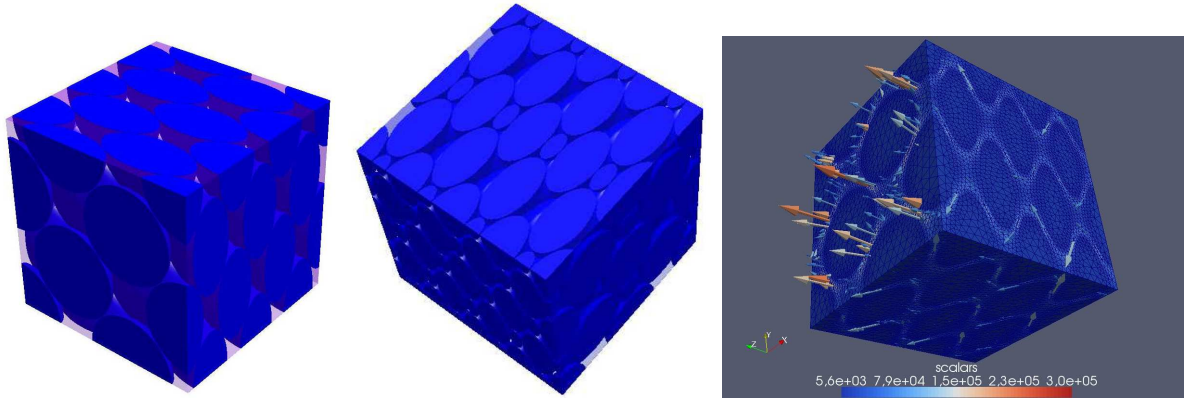


FIGURE B.1 – Composites céramique-métal à amas ellipsoïdaux aplatis mono- et bi-modaux, calcul de flux de chaleur

C

Encadrement - jury de thèses d'Université

Thèses encadrées

"Influence de défauts structuraux sur l'évolution microstructurale de UO_2 au cours du frittage" thèse soutenue par Erick Girard le 12 février 2004 jury : J.P. Bonnet (Président), A. Hazotte (Rapporteur), J.-M. Heintz (ICMCB), P. Goeuriot (co-Directeur de thèse), F. Valdivieso (co-Directeur de thèse), J.M. Chaix (Directeur de thèse), R. Castelli (AREVA- NC- invité), J. Léchelle (encadrant CEA - invité).

"Influence du dopant Cr_2O_3 sur l'homogénéisation de la solution solide $(U, Pu)O_2$ dans un combustible MOX - Contribution à la connaissance du système $U - Pu - Cr - O$ ", thèse soutenue le 12 décembre 2007 par Adrien Pieragnoli, commission d'examen : J.M. Heintz (Rapporteur), J.C. Niepce (Président - Rapporteur), J.P. Bonnet (Directeur de thèse), R. Castelli (Areva- NC - invité), P. Blanpain (Areva-NC - invité), Y. Guérin (CEA - examinateur), S. Rossignol (Examinateur), J. Léchelle (Encadrant CEA - Examinateur).

"Solubilité du chrome dans le combustible MOX", thèse soutenue le 17 juillet 2013 Régis Thomas, directeur de thèse : Jean-Marc Heintz, ENSCBP, commission d'examen : M. Pijolat (Rapporteur), A. Maître (Rapporteur), L. Brunel, J.M. Heintz (Directeur de thèse), J. Léchelle (encadrant CEA), M. Maglione (Président), P. Martin, J.F. Silvain (Co-Directeur de thèse), R. Castelli (Areva-NC invité), J.J. Vermoyal (EDF invité).

(en cours) "Modélisation du frittage de la pastille matériau", (simulation de la dizaine milliers de grains par la méthode des éléments discrets), thèse de S. Martin (3^{ième} année), directeurs de thèse : K. Saleh de l'Université de Technologie de Compiègne et J. Fortin de l'Université de Picardie-Jules-Verne

Thèses avec une contribution numérique de ma part :

"Maîtrise de microstructures MOX de type céramique-céramique", thèse soutenue le 12 juillet 2001 par G. Toury, Université de Limoges, commission d'examen : D. Bernache-Assolant (Président), J.M. Heintz (Rapporteur), J.C. Niepce (Rapporteur), J.P. Bonnet (Directeur de thèse), M. Trotabas (Cogema - examinatrice), M.J. Gotta (Encadrante CEA - examinatrice), Y. Guérin (CEA - examinateur), J. Léchelle (CEA - examinateur).

Contribution numérique : estimation du champ de contrainte dans la pastille hétérogène due à des frittages différentiels.

"Développement d'un code de calcul pour la simulation du frittage en phase solide ", thèse soutenue par Mounia Ajdour, décembre 2006, n° d'ordre 432 SGM, commission d'examen : R. Boyer (Président), S. Bordère (Rapporteur), P. Haldenwang (Rapporteur), F. Sidorov (Examinateur), J. Léchelle (CEA - invité), P. Goeuriot (Directeur de thèse), F. Valdivieso (co-directeur de thèse)

Contribution numérique : soutien à la thèse

"Élaboration de combustible à base d'oxydes d'uranium et d'américium : modélisation thermodynamique et propriétés des matériaux", thèse soutenue le 20 septembre 2011 par Damien Prieur, Université de Limoges, A. Maître (Président), D. Chateigner (Rapporteur), J.M. Heintz (Rapporteur), J.P. Laval (examinateur), P. Blanchart (Directeur de thèse), A. Jankowiak (Encadrant CEA - examinateur), P. Dehaudt (CEA - invité), R. Konings (ITU-invité), P. Martin (CEA - invité).

Contribution numérique : Ajustement de constantes d'enthalpies libres de formation de solutions solides

"Étude des phénomènes d'autodiffusion et d'interdiffusion du plutonium dans des céramiques de type $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ ", thèse soutenue le 3 juillet 2012 par Sébastien Noyau, Université de Limoges, J.M. Heintz (Rapporteur), D. Manginck (Rapporteur), M. Pijolat (Présidente), D. Warin (CEA), A. Chotard (Areva-NP - invité), J. Léchelle (CEA - examinateur), F. Audubert (Encadrant CEA - examinatrice), A. Maître (Directeur de thèse). n° : 020-2012 en diffusion restreinte jusqu'en 2017.

Contribution numérique : Calculs de coefficients d'interdiffusion en volume

"Étude des équilibres de phase en fonction de la température dans le système $UO_2 - PuO_2 - Pu_2O_3$ pour les céramiques nucléaires en fortes teneurs en plutonium", thèse soutenue le 28 février 2013 par Thibaut Truphémus, Université Aix-Marseille, commission d'examen : A. Maître (Président), R. Konings (Rapporteur), O. Tougaït (Rapporteur), C. Guéneau (CEA - examinateur), J. Rogez (Directeur de thèse - examinateur), R. Belin (Encadrant CEA - examinateur), T. Genèves (Invité), J. Léchelle (invité)

Contribution numérique : calcul des proportions de phases à deux teneurs en plutonium en recherchant des sous-populations dans une distribution de niveaux de teneurs en plutonium sur la base de cartographies X semi-quantitatives et de profils quantitatifs associés en microsonde électronique.

"Influence du potentiel d'oxygène sur la microstructure et l'homogénéité $U - Pu$ des combustibles $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ ", thèse soutenue le 2 décembre 2013 par de Ségolène Berzati, P. Blanchard (Rapporteur), J.-M. Chaix (Rapporteur), J.-M. Heintz (Directeur de thèse - Examinateur), S. Vaudez (Encadrant CEA - Examinateur), M. Maglione (Examinateur), F. Hodaj (Examinateur), J.-P. Ganne (Examinateur), J.F. Silvain (co-Directeur de thèse), n° : 4938 - Bordeaux 1.

Contribution numérique : formation à l'utilisation du logiciel SAGE pour le calcul du potentiel d'oxygène, calcul du facteur thermodynamique de diffusion pour le coefficient d'interdiffusion U/Pu sur la base du modèle de solution solide régulière de Lindemer et Besmann pour décrire la solution solide $(U, Pu)O_2$.

Soutenance prévue en décembre 2014 de la thèse de Radostin Blazhev sur l'étude des mécanismes du frittage SPS en co-tutelle entre l'Université de Sofia (Bulgarie) et de Limoges
Contribution numérique : enchaînement des calculs de champs de potentiel électrique, de température et de déformation de frittage pour simuler le frittage SPS.

Jury de Thèse

"Modélisation et simulation du frittage de matériaux dopés et de multimatériaux à l'échelle de la microstructure", thèse soutenue le 6 décembre 2013 par Howatchinou Tossoukpè, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, spécialité : science et génie des matériaux, directeur de thèse : Prof. Ass. F. Valdivieso, co-directeur : Prof. Ass. J. Bruchon, co-encadrant : Prof. S. Drapier, rapporteurs : Pr. Christophe Martin, SIMAP-INPG, Grenoble et Dr. Marc Bernacki, CEMEF-ENSMP, Sophia-Antipolis, examinateur : J. Léchelle.

Post-doc encadré

Avril 2013- Avril 2014 : Simon Quetel-Weben, Mise au point et utilisation en boîte-à-gants d'un dispositif de mesure de conductivité électrique sur des matériaux à base de radionucléides émetteurs-alpha.

Encadrement de Stages Universitaires

1997 : Stage de maîtrise de mathématiques, CMI, Claire Négrel, Schéma de discrétisation par la méthode des Volumes Finis du modèle granulaire (mécanique et chimie), encadrants Universitaires R. Boyer et R. Herbin

1998 : Stage de DESS de maths applis, CMI, Farid Abdelfehta, Gestion de l'intersection de deux maillages

1999 : Stage de DESS de maths applis, Frédéric Atamian, CMI, Remplacement du remaillage par un barycentrage lors de la déformation de grains au contact

2000 :

- Stage de DESS de maths applis, CMI, Jérôme Régis (Utilisation de la méthode de Frank et Wolfe pour la résolution de l'égalité des potentiels des éléments chimiques aux interfaces entre deux grains pour le modèle de frittage à l'échelle sub-granulaire)
- Stage de DESS de maths applis Laurent Quaglia (Mise en œuvre de la décomposition de Domaines de type Dirichlet-Neumann sur un ensemble de 14 grains au contact - mécanique du modèle de frittage à l'échelle granulaire - algorithme de Marini-Quateroni)

2001 :

- Stage d'Ingrid Rouby 3ième année de l'ISITV - option Ingénierie mathématique, Modifications du mailleur Netgen pour lui ajouter des primitives de type ellipsoïdes dans son format algebraic3D
- Stage de Nicolas Raoulx École N. S. de Physique de Grenoble, Mesure de coefficients d'interdiffusion sur des monocristaux UO_2 et CeO_2

2002 : Stage de Rachid Labdidi DESS Maths Applis, CMI

2003 : Stage 2ième année CPE Lyon, Diane Schambill, analyse d'images microsonde sur des cartographies microsondes de l'élément Pu, étude de la taille des hétérogénéités

2004 : Stage d'IUP Génie des Matériaux Inorganiques, Faculté de Saint Jérôme, Quentin Pasquet, Utilisation de la spectroscopie α haute résolution et du SIMS pour mesurer le coefficient de diffusion à dilution infinie de ^{235}U dans un matériau inerte

2005 : Stage d'IUP Génie des Matériaux Inorganiques, Faculté de Saint Jérôme, Estelle Rollin, Mesure du coefficient de diffusion à dilution infinie de ^{235}U dans un matériau inerte, Utilisation de la spectroscopie α haute résolution, du SIMS, et du MEB pour estimer la profondeur des cratères.

2007 : Stage de Master I Maths Appliquées de Strasbourg, Marc Wolff (encadrants universitaire K. Saikouk, R. Boyer) calcul de rayons de courbures locaux par différentes techniques numériques, étude du déplacement des nœuds de maillage en conservant la masse.

2010 : Support numérique au stage de Jeremy Teyssier, 3ième année CPE Lyon, Recherche de critères pour caractériser l'homogénéité d'une microstructure contenant les éléments U et Pu sur la base de cartographies microsonde.

2011 : Stage de Mahkmout Diouara, Programmation d'une fonctionnalité au logiciel de simulation de frittage pour obtenir une coupe 2D au format in2d de netgen, d'après un algorithme fourni par Robert Boyer.

2011 : Stage de Radostin Blazhev en thèse (discipline : chimie) en co-tutelle entre l'Université de technologie chimique et de métallurgie de Sofia (Bulgarie) et l'Université de Limoges SPCTS - UMR CNRS 7315, enchaînement des étapes de calcul de champs de potentiel électrique puis de température du fait de l'effet Joule et de frittage pour simuler le frittage SPS du cuivre.

2012 : Stage de 3ième année de l'École de Céramiques de Limoges, Mickael Grimois, Conception et utilisation d'un dispositif de mesure de conductivité électrique pour un four en Alumine nucléarisé.

2013 : Second stage de Radostin Blazhev en thèse (discipline : chimie) en co-tutelle entre l'Université de technologie chimique et de métallurgie de Sofia (Bulgarie) et l'Université de Limoges SPCTS - UMR CNRS 7315, calcul du coefficient d'intensification locale du champ électrique par une microstructure diélectrique

D

Enseignement - Animation Scientifique

D.1 Enseignement

Cours de 3^{ème} année d'école de Céramiques de Limoges, option nucléaire, module 352, propriétés des actinides (environ 5h00) :

- 5 janvier 2010,
- 11 janvier 2011,
- 9 janvier 2012,
- 15 janvier 2013,
- 14 janvier 2014.

Cours de Master 2 "MANUEN" Grenoble - module F2 - propriétés du combustible nucléaire (environ 4h30) :

- 02/12/2010,
- 01/12/2011,
- 06 et 10/12/2012.
- 05 et 10/12/2013.

Formations sur les propriétés du combustible à l'Ecole des Combustibles (CEA Cadarache) :

- mars 2012,
- septembre 2012.

D.2 Animation Scientifique

En 2011, j'ai été animateur de l'axe modélisation du Groupement de recherche Spark Plasma Sintering (GDR-3165 SPS) sur le frittage SPS. Ce GDR n'est actuellement plus financé, en cas de reprise de son financement, il est prévu que je sois co-animateur de cet axe.

E

Rapport de soutenance de thèse

UNIVERSITE
PIERRE ET MARIE CURIE
-PARIS 6-
4 Place Jussieu 75252 PARIS CEDEX 05

PYRAMIDE DE LA SCOLARITE
BUREAU DES ENSEIGNEMENTS DU 3ème CYCLE
Cour 13-24
Tel. : 43 36 25 25

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité :

SCIENCES DES MATERIAUX

RAPPORT de SOUTENANCE
de THESE

Thèse soutenue le 29 NOVEMBRE 1990

par Monsieur LECHELLE Jacques

Sujet de la thèse :

INFLUENCE DES IONS SUR LES INTERACTIONS SOLIDES-LIQUIDES DANS LES
ARGILES SMECTIQUES - APPLICATION AU STOCKAGE DES DECHETS RADIOACTIFS .

Composition du jury :

MR FRITZ
MR MEUNIER
MR BAFFIER
MR COLLONGUES
ME LEJUS
ME THEBY
ME ATABEK

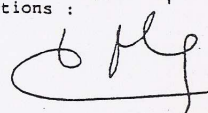
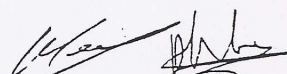

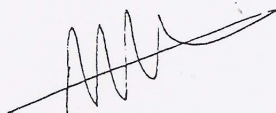
RAPPORT de soutenance

M. Léchelle a présenté avec clarté et concision un travail original et difficile sur un sujet de première importance. Il a répondu avec assurance aux questions du jury, prouvant ainsi qu'il maîtrisait parfaitement son sujet.

Mention accordée au candidat *
par le jury :

PARIS, le 29 NOVEMBRE 1990
Le président et les membres du jury :

Très Honorable



* L'article 16 de l'arrêté du 5 juillet 1984 prévoit l'attribution des mentions :

- passable
- honorable
- très honorable



UNIVERSITÉ
PIERRE & MARIE CURIE

4, Place Jussieu - 75252 Paris Cédex 05
SERVICE DE LA SCOLARITÉ
Bureau des Enseignements du 3e cycle
Pyramide de la Sclolarité
Cour 13-24
Tél. : 43.36.25.25 poste :

DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ PARIS 6

Spécialité :

Science des Matériaux

R A P P O R T

de Monsieur Bertrand FRITZ
qualité Directeur de Recherche
Lieu d'exercice Centre de Géochimie de la Surface 1 rue Blessig STRASBOURG
sur la Thèse présentée par MR. LEHELLE Jacques
ayant pour sujet : Influence des ions sur les interactions solides
liquides dans les argiles smectiques - Application au stockage des
déchets radioactifs.

Monsieur Jacques LEHELLE a réalisé un travail de recherche pour déterminer les propriétés physico-chimiques d'un matériau argileux particulier (Argile FOCA 7) dans les conditions d'un stockage de déchets nucléaires. Le manuscrit proposé pour la soutenance de thèse présente les résultats de ce travail en 82 pages de texte et 150 pages d'annexes de données analytiques et informatiques.

La première partie du travail (chapitres 1 et 2) fait le point des connaissances sur le matériau argileux envisagé pour les barrières de confinement dans les stockages de déchets nucléaires :

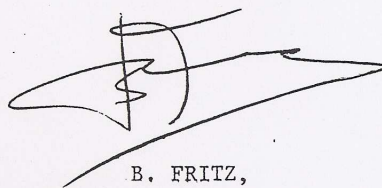
- Analyses chimiques
- Analyses minéralogiques

La composition du fluide interstitiel de CGS argiles est abordée dans le chapitre III à partir d'une étude expérimentale et de tests de saturations par des modèles à base thermodynamique. Cette étude expérimentale porte ensuite sur l'altération hydrothermale des argiles (chapitre IV) à 150, 200 et 250° et sur leur comportement à l'interface avec une autre barrière en ciment (chapitre V) ou en verre (chapitre VII)

Les simulations informatiques sont utilisées pour mieux mettre en évidence et comprendre le comportement très complexe des phases argileuses. Les conclusions soulignent le travail qui reste à faire en ce domaine qui est très important et crucial pour la sécurité des stockages utilisant les barrières argileuses.

Le travail réalisé peut être présenté devant l'Université de PARIS VI pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université Pierre et Marie CURIE.

A Strasbourg, le 15 NOVEMBRE 1990

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke extending to the right.

B. FRITZ,
Directeur de Recherche CNRS

4, Place Jussieu - 75252 Paris Cédex 05
 SERVICE DE LA SCOLARITE
 Bureau des Enseignements du 3e cycle
 Pyramide de la Scolarité
 Cour 13-24
 Tél. : 43.36.25.25 poste :

Science des Matériaux

R A P P O R T

de Monsieur Alain MEUNIER
 qualité Professeur
 Lieu d'exercice POITIERS
 sur la Thèse présentée par M. LEHELLE Jacques
 ayant pour sujet : Influence des ions sur les interactions solides
 liquides dans les argiles smectiques - Application au stockage des
 déchets radioactifs.

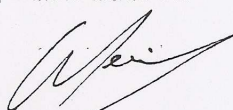
Le mémoire présenté par Monsieur Jacques LEHELLE pour l'obtention du grade de docteur de l'Université de Paris VI a pour objet l'étude des réactions minérales affectant spécifiquement l'argile Fo-Ca soumise à des conditions d'altération hydrothermale. Ce mémoire s'organise en 6 grands chapitres.

Le premier chapitre résume l'état des connaissances relatives à la chimie des argiles étudiées dans le cadre des stockages de déchets nucléaires. Relativement court, il présente néanmoins les phénomènes principaux de façon claire. L'auteur s'est appuyé sur une bibliographie choisie qui est loin d'être exhaustive. Le chapitre 2 est consacré à l'étude minéralogique du matériau Fo-Ca-7. S'appuyant sur les analyses chimiques et la diffraction de rayons X, l'auteur aboutit à une formule structurale raisonnable de l'interstratifié kaolinite/smectite. Il propose une quantification des différents composants du mélange minéral basée sur la mesure des intensités des raies de diffraction. Bien que la précision affichée à deux décimales soit difficilement justifiable, cette quantification est cohérente avec la composition chimique du matériau global.

Les troisième et quatrième chapitres rendent compte des propriétés chimiques de l'eau interstitielle de Fo-Ca-7 et des réactions d'altérations hydrothermales à partir d'expériences dont l'interprétation est basée sur l'utilisation d'un code de calcul thermodynamique. Ces deux aspects sont manifestement bien maîtrisés par l'auteur. Le travail est original et les résultats obtenus, même s'ils semblent contradictoires avec ce que l'on connaît déjà, sont intéressants. Il est cependant dommage que la somme des informations recueillies à la fois dans les expériences et par les simulations théoriques ne soit pas résumée et commentée clairement dans une discussion séparée.

Les cinquième et sixième chapitres sont consacrés à l'étude du comportement des matériaux argileux Fo-Ca-7 dans le contexte plus précis du stockage dans lequel les solutions d'altération ont pu traverser les ouvrages cimentés et le verre nucléaire. Comme précédemment, les données expérimentales sont interprétées à l'aide d'un code de calcul. Les résultats obtenus sont, là aussi, très intéressants mais malheureusement discutés trop brièvement. Tel est le cas des isothermes d'échange cationique et du coefficient de sélectivité. La conclusion générale, très brève, ne rend pas compte de l'ensemble des résultats obtenus.

L'ensemble du travail m'apparaît digne d'être soutenu pour l'obtention du grade de docteur de l'Université de Paris VI. Cependant, la forme habituelle du manuscrit dans lequel figures et tableaux sont complètement séparés du texte et la présentation de la bibliographie ont constitué pour moi un obstacle à la lecture.



A. MEUNIER

F

Sélection de trois articles représentatifs de l'étude

F.1 Écriture du modèle initial - discrétisation associée

A mechanistic approach of the sintering of nuclear fuel ceramics

J. L  chelle^{a,*}, R. Boyer^b, M. Troabas^c

^a CEA/DRN/DEC/SPUA, CEA de Cadarache, 13108 Saint Paul lez Durance, France

^b CNRS–Université de Provence, CMI, 39, rue Joliot Curie, 13453 Marseille Cedex 13, France

^c COGEMA/BCR/DSDP/DSD/SDCR, Montigny le Bretonneux, 78192 St Quentin en Yvelines, France

Abstract

The CEA and the COGEMA, as part of their effort to model the different stages of the MOX fuel fabrication process, have specifically worked, on the sintering stage. A physical mechanistic model of MOX fuel sintering is proposed, as well as the numerical schemes that will lead to the achievement of the corresponding software tool. The model takes into account surface diffusion, grain boundary diffusion, volume diffusion, exchanges between solid and gas, as well as the mechanical strains of grains. The scale at which concentrations and strains are taken into account is smaller than grain size (0.1 μm for green pellets and 10 μm for sintered ones). The numerical resolution schemes of this problem have been conceived, and are also presented. They mainly consist of relaxation procedures to uncouple partial derivative mass conservation equations, flux balances along interfaces, non-linear potential equality conditions at interfaces, and Navier–Lamé equations over each grain. A code (SALAMMBO) is under construction, based on the latter; once validated by experimental and parametric tests, this code will describe Pu distribution, grain and pore size distribution, and local density of the pellets as functions of the sintering conditions, thus enabling further developments of the fabrication process such as the obtention of advanced microstructures of improved MOX fuels.    2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Sintering (B); Computer modelling and simulation (C); Ceramics (A); Finite element analysis (B); Computational techniques (C)

1. Introduction

To improve MOX fuel fabrication, a numerical modelling of the sintering stage was undertaken. In order to design a code which could be adapted to the needs (addition of elements other than U, Pu and O) and which can be predictive, a mechanistic approach has been adopted. A rough description of the model has already been given [1]. This document describes in detail the improved physical model that has been developed, as well as the corresponding numerical schemes.

The physical phenomena taken into account are volume diffusion, surface diffusion, grain boundary diffusion, solid/gas exchanges, diffusion–reaction in gas phase and the development (or the relaxation) of mechanical stresses. The evolution of concentrations and strain are modelled on a scale which is smaller than grain size (0.1 μm for green pellets and 10 μm after sintering) and involves a set of grains large enough to be representative of a pellet area, master blend area, matrix area, or interface between matrix and master blend areas.

Initial conditions are the following: the outer limits of the grains are given [2], solid phase concentrations ($\text{UO}_{2\pm x}$ or $\text{PuO}_{2\pm x}$), gas phase concentrations (Ar, H_2 , H_2O) are

known, as well as displacement distributions. The computed parameters are: the evolution of the grain outer limits, the evolution of grain composition, pore composition evolution, and the evolution of the stress field in the grains.

It is then possible to obtain local mean parameters such as density, grain size, pore size, or Pu homogenization. Simple numerical schemes have been chosen in bulk material (P1 finite elements for grains and pore concentrations and P2 finite elements for displacements), and along interfaces (first-order finite differences) so that computer time can be used to simulate larger sets of grains. The main effort was made on a procedure to uncouple the partial derivative equations which govern the concentration evolution and the mechanical displacements over the whole set of grains.

2. The physical model

2.1. Mechanical behaviour

2.1.1. Context

Several reasons account for the green fuel pellet possessing internal stresses:

- The pressing stage stresses are partly eliminated during decompression, they are radial [3,4]. Stresses are again

* Corresponding author.

eliminated during pellet ejection from the press matrix (rebound).

- When porosity becomes closed, before occluded gas can diffuse out of the pellet, pore inner pressure may become significant (about 1 atm).
- During sintering, a local reordering of grains may occur that can lead to stresses when two grains are brought into contact.
- Solid/vapour (γ_{SV}) and solid/solid (γ_{GB}) surface energy create stresses at grain surface [5]. Where grain surface is convex, the stresses are of squeezing type, and of tensile type everywhere else. These stresses induce a bulk stress gradient. It is the main sintering driving force.

2.1.2. Mechanical equations

The stress tensor \bar{T} is given by the dynamics fundamental relation applied to a small volume element inside a grain. A volume element of size $dx dy dz$ within a grain hardly moves during sintering (quasi-static equilibrium). Mechanical equilibrium is reached more quickly than thermodynamic equilibrium, it reads

$$\forall i \in \{1, 2, 3\} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} = 0$$

At this point, grain orientation has to be taken into account, as the relationship between stress and strain takes a simple form in the crystal referential (crystal axes). In our case of interest, crystal symmetry is cubic (O_h point group in Sch  nflies notations) and only three constants are independent: c_{11} , c_{12} and c_{44} [6].

Grain (g) orientation is given by three angles θ^g , φ^g and χ^g . The laboratory referential is $R(O, \vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$, grain g (1 0 0) axes are oriented by vectors $(\vec{e}_1^g, \vec{e}_2^g, \vec{e}_3^g)$ usually denoted $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ in crystallography. P^g denotes the matrix of basis change from $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ to $(\vec{e}_1^g, \vec{e}_2^g, \vec{e}_3^g)$.

$$P^g = \begin{pmatrix} \cos \chi^g \sin \theta^g + \sin \chi^g \cos \varphi^g \cos \theta^g & -\sin \chi^g \sin \theta^g + \cos \chi^g \cos \varphi^g \cos \theta^g & \sin \varphi^g \cos \theta^g \\ -\cos \chi^g \cos \theta^g + \sin \chi^g \cos \varphi^g \sin \theta^g & \cos \theta^g \sin \chi^g + \cos \chi^g \cos \varphi^g \sin \theta^g & \sin \theta^g \sin \varphi^g \\ -\sin \chi^g \sin \varphi^g & -\cos \chi^g \sin \varphi^g & \cos \varphi^g \end{pmatrix}$$

The system is supposed to be at an isothermal stage. This hypothesis associated with those of a thermo-elastic behaviour of the grain with a cubic symmetry reads in the crystal axes:

$$\begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} - K \int_{T_0}^T \alpha d\theta \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

with

$$S_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad S_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_2}, \quad S_3 = \frac{\partial u_3}{\partial x_3}, \quad S_4 = \frac{\partial u_2}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2}, \quad S_5 = \frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1}, \quad S_6 = \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1}$$

where S is the elastic strain tensor (in Vo  gt notations) and \vec{u} the displacement at point M in grain g.

In case of the presence of a temperature gradient, the equilibrium would read [7]

$$\begin{aligned} & c_{11} \frac{\partial^2 u_1^g}{\partial x_1^{g^2}} + c_{12} \frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_1^g \partial x_2^g} + c_{12} \frac{\partial^2 u_3^g}{\partial x_1^g \partial x_3^g} \\ & + \frac{1}{2} c_{44} \left(\frac{\partial^2 u_1^g}{\partial x_2^{g^2}} + \frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_1^g \partial x_2^g} \right) + \frac{1}{2} c_{44} \left(\frac{\partial^2 u_1^g}{\partial x_3^{g^2}} + \frac{\partial^2 u_3^g}{\partial x_1^g \partial x_3^g} \right) \\ & - K \alpha \frac{\partial T}{\partial x_1} = 0, \\ & \frac{1}{2} c_{44} \left(\frac{\partial^2 u_1^g}{\partial x_1^g \partial x_2^g} + \frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_1^{g^2}} \right) + c_{12} \frac{\partial^2 u_1^g}{\partial x_1^g \partial x_2^g} + c_{11} \frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_2^{g^2}} \\ & + c_{12} \frac{\partial^2 u_3^g}{\partial x_2^g \partial x_3^g} + \frac{1}{2} c_{44} \left(\frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_3^{g^2}} + \frac{\partial^2 u_3^g}{\partial x_2^g \partial x_3^g} \right) - K \alpha \frac{\partial T}{\partial x_2} = 0, \\ & \frac{1}{2} c_{44} \left(\frac{\partial^2 u_1^g}{\partial x_1^g \partial x_3^g} + \frac{\partial^2 u_3^g}{\partial x_1^{g^2}} \right) + \frac{1}{2} c_{44} \left(\frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_2^g \partial x_3^g} + \frac{\partial^2 u_3^g}{\partial x_2^{g^2}} \right) \\ & + c_{12} \frac{\partial^2 u_1^g}{\partial x_1^g \partial x_3^g} + c_{12} \frac{\partial^2 u_2^g}{\partial x_2^g \partial x_3^g} + c_{11} \frac{\partial^2 u_3^g}{\partial x_3^{g^2}} - K \alpha \frac{\partial T}{\partial x_3} = 0 \end{aligned}$$

This system has been written in the referential of grain g. The simulated system is made of a set of grains with very different orientations. It is better to write down all relationships in a single referential: the laboratory one. The useful expression for the code being developed is the one in the

laboratory referential. It is as follows:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 A_{i,j,k,1} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_k} &= 0, \\ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 A_{i,j,k,2} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_k} &= 0, \\ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 A_{i,j,k,3} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_k} &= 0 \end{aligned}$$

Coefficients $A_{i,j,k,l}$ are not given here, they are functions of c_{11} , c_{12} , c_{44} , θ^g , φ^g and χ^g . The boundary conditions for this partial derivative equation are given hereafter.

2.1.2.1. Case of an interface gaseous pore p/solid grain g.

At the surface level of grain g, the stress \bar{T}^g is hydrostatic and is due to total pressure p in the gaseous phase: $\bar{T}^g(\vec{n}^g) = -(\gamma_{sv}(1/R_1^g + 1/R_2^g) + p)\vec{n}^g$, where \vec{n}^g is the outer normal vector of the grain. $-\gamma_{sv}(1/R_1^g + 1/R_2^g)\vec{n}^g$ term is linked to the small grain size. Surface energy $\gamma_{sv}(\neq 0)$ and curvature radii R_1^g and R_2^g (very small) make the gas-applied pressure differ from grain-applied stress [5].

Gas is described by the Rand–Markin model [8] where 1–13 species have a partial pressure p_i , and a concentration c_i^p . They are U, Pu, O, Ar, H, UO, UO₂, UO₃, PuO, PuO₂, O₂, H₂, H₂O.

$p = \sum_{i=1}^{13} p_i^p = RT \sum_{i=1}^{13} c_i^p$, where T is the temperature and R the perfect gas constant. The superscript p denotes the number of the pore. This can be written in terms of displacements as

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_{i,j,1}^g \frac{\partial u_i^g}{\partial x_j} - K n_1^g \int_{T_0}^T \alpha dT \\ = - \left(\gamma_{sv} \left(\frac{1}{R_1^g} + \frac{1}{R_2^g} \right) + RT \sum_{i=1}^{13} c_{i_0}^p \right) n_1^g, \\ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_{i,j,2}^g \frac{\partial u_i^g}{\partial x_j} - K n_2^g \int_{T_0}^T \alpha dT \\ = - \left(\gamma_{sv} \left(\frac{1}{R_1^g} + \frac{1}{R_2^g} \right) + RT \sum_{i=1}^{13} c_{i_0}^p \right) n_2^g, \\ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_{i,j,3}^g \frac{\partial u_i^g}{\partial x_j} - K n_3^g \int_{T_0}^T \alpha dT \\ = - \left(\gamma_{sv} \left(\frac{1}{R_1^g} + \frac{1}{R_2^g} \right) + RT \sum_{i=1}^{13} c_{i_0}^p \right) n_3^g \end{aligned}$$

where n_1^g , n_2^g and n_3^g are the components of the normal vector \vec{n}^g . The $B_{i,j,k}^g$ expression is not given here, it is a function of c_{11} , c_{12} , c_{44} , θ^g , φ^g and χ^g . In the cubic case, $K = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12})$. α is the thermal expansion coefficient.

2.1.2.2. Case of a solid grain g/solid grain g' interface.

Two partial derivative equations are solved simultaneously

inside solid grains g and solid grain g':

$$\forall i \in \{1, 2, 3\} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial T_{ij}^g}{\partial x_j} = 0, \quad \forall i \in \{1, 2, 3\} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial T_{ij}^{g'}}{\partial x_j} = 0$$

The relationship between displacements (u_n is the normal component of the displacement u , and u_{t1} and u_{t2} its tangential components) of grains g and g' along their common boundary is due to continuity:

$$u_1^g = u_1^{g'}, \quad u_2^g = u_2^{g'}, \quad u_3^g = u_3^{g'}$$

We assume that once two grains meet, they remain in contact. Signorini contact conditions [9] are not used. One assumes that forces are opposite along the boundary of two grains.

$$\bar{T}^g(\vec{n}^g) = -\gamma_{GB} \left(\frac{1}{R_1^g} + \frac{1}{R_2^g} \right) \vec{n}^g + \bar{T}^{g'}(\vec{n}^g)$$

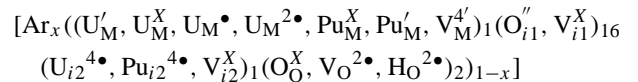
or

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_{i,j,1}^g \frac{\partial u_i^g}{\partial x_j} \\ = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_{i,j,1}^{g'} \frac{\partial u_i^{g'}}{\partial x_j} - \gamma_{GB} \left(\frac{1}{R_1^g} + \frac{1}{R_2^g} \right) n_1^g, \\ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_{i,j,2}^g \frac{\partial u_i^g}{\partial x_j} \\ = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_{i,j,2}^{g'} \frac{\partial u_i^{g'}}{\partial x_j} - \gamma_{GB} \left(\frac{1}{R_1^g} + \frac{1}{R_2^g} \right) n_2^g, \\ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_{i,j,3}^g \frac{\partial u_i^g}{\partial x_j} \\ = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_{i,j,3}^{g'} \frac{\partial u_i^{g'}}{\partial x_j} - \gamma_{GB} \left(\frac{1}{R_1^g} + \frac{1}{R_2^g} \right) n_3^g \end{aligned}$$

2.2. Transport phenomena

2.2.1. Solid description

The sintering atmosphere contains elements Ar and H, so these elements also exist in the solid phase. The solid solution is an ideal solid solution between Ar, whose atoms would be on the sites of a CFC lattice, and the (U, Pu)O₂ solid solution. For the (U, Pu)O₂ solid solution, a four ionic sub-lattice ideal solution model is used. The solid solution reads



where Kr  ger–Vink notations are used [10]. The number of anionic interstitial sites is given by Olander [8]. Atlas et al. [11] indicates that in reducing conditions, between 1100 and 1600  C, interstitial cations have to be taken into consideration. We have supposed they were on fluorine structure octahedral sites, which leads to the value 1 of the coefficient for the interstitial cations sub-lattice. The structure element site fractions are denoted y_j^j , where j is the number of the

sub-lattice, and i the number of the species in the sub-lattice. No distinction is made between the two anionic interstitial sites.

The previous structural formula does not imply that there is no empty lattice cell. An empty lattice cell reads

$$(V_M^{4'})_1(V_{i1}^X)_{16}(V_{i2}^X)_1(V_O^{2\bullet})_2$$

The species $H_O^{2\bullet}$ is pointed out by Sherman and Olander [12] and is taken into account: atomic hydrogen diffuses in the empty anionic sites in UO_2 single crystals. Argon is located in empty cells [13].

The structure elements can be arranged in relative building units [14] whose electrochemical potential can be expressed as a function of the chemical potential of the involved elements. Here are some of the relative building units U_i :

$$\begin{aligned} U_1 &\equiv \{U_M^\bullet + U'_M - 2U_M^X\}, \\ U_2 &\equiv \{U_M^{2\bullet} + 2U'_M - 3U_M^X\}, \\ U_3 &\equiv \{Pu_M^X - U_M^X\}, \\ U_4 &\equiv \{-U'_M + Pu'_M\}, \\ U_5 &\equiv \{-4U'_M + 3U_M^X + V_M^{4'}\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U_6 &\equiv \{-2U'_M + 2U_M^X + O_{i1}'' - V_{i1}^X\}, \\ U_7 &\equiv \{4U'_M - 4U_M^X + U_{i2}^{4\bullet} - V_{i2}^X\}, \\ U_8 &\equiv \{4U'_M - 4U_M^X + Pu_{i2}^{4\bullet} - V_{i2}^X\}, \\ U_9 &\equiv \{2U'_M - 2U_M^X - O_O^X + V_O^{2\bullet}\}, \\ U_{10} &\equiv \{2U'_M - 2U_M^X - O_O^X + H_O^{2\bullet}\} \end{aligned}$$

In this case, the entropy volumic production is

$$\begin{aligned} T\sigma &= -\vec{J}_O^T \cdot \vec{\nabla}\mu_O - \vec{J}_U^T \cdot \vec{\nabla}\mu_U \\ &\quad - \vec{J}_{Pu}^T \cdot \vec{\nabla}\mu_{Pu} - \vec{J}_H^T \cdot \vec{\nabla}\mu_H - \vec{J}_{Ar}^T \cdot \vec{\nabla}\mu_{Ar} \end{aligned}$$

This makes the flux \vec{J}_i^T and the forces appear. The forces are the potential gradients of chemical elements and not of structure elements. Irreversible process linear thermodynamics gives a linear relationship between flux and forces whose coefficients are Onsager coefficients. In practice, inter-diffusion coefficients \tilde{D} are used, as well as proportionality coefficients between stresses and fluxes $E_{i\alpha}$. The advantage of these parameters is that they can be measured through experiment. Fluxes are given in the laboratory referential for a motionless grain. A further simplification is made for Ar and H fluxes:

$$\begin{aligned} (\vec{J}_U^T)_{lab} &= -\tilde{D}_{UU} \vec{\nabla}c_U - \tilde{D}_{UPu} \vec{\nabla}c_{Pu} - \tilde{D}_{UO} \vec{\nabla}c_O \\ &\quad - \sum_{\alpha=1}^6 E_{U\alpha} \vec{\nabla}T_\alpha, \\ (\vec{J}_{Pu}^T)_{lab} &= -\tilde{D}_{PuU} \vec{\nabla}c_U - \tilde{D}_{PuPu} \vec{\nabla}c_{Pu} - \tilde{D}_{PuO} \vec{\nabla}c_O \\ &\quad - \sum_{\alpha=1}^6 E_{Pu\alpha} \vec{\nabla}T_\alpha, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\vec{J}_O^T)_{lab} &= -\tilde{D}_{OU} \vec{\nabla}c_U - \tilde{D}_{OPu} \vec{\nabla}c_{Pu} - \tilde{D}_{OO} \vec{\nabla}c_O \\ &\quad - \sum_{\alpha=1}^6 E_{O\alpha} \vec{\nabla}T_\alpha, \end{aligned}$$

$$(\vec{J}_{Ar}^T)_{lab} = -\tilde{D}_{ArAr} \vec{\nabla}c_{Ar} - \sum_{\alpha=1}^6 E_{Ar\alpha} \vec{\nabla}T_\alpha,$$

$$(\vec{J}_H^T)_{lab} = -\tilde{D}_{HH} \vec{\nabla}c_H - \sum_{\alpha=1}^6 E_{H\alpha} \vec{\nabla}T_\alpha$$

i.e. the influence of U, Pu and O on Ar or H diffusion only appears through \tilde{D}_{HH} and \tilde{D}_{ArAr} variation with U, Pu and O contents. C_X is the concentration of X.

2.2.2. Bulk diffusion in grains

$\vec{J}_{V,i}^g$ denotes the bulk diffusion flux for species i in grain g. Species 1–5 (U, Pu, O, Ar and H) exist in the solid phase. Bulk diffusion leads to the following relationship between fluxes and forces:

$$\vec{J}_{V,i}^g = - \sum_{k=1}^5 \tilde{D}_{ik}^V \vec{\nabla}c_k^g - \sum_{\alpha=1}^6 E_{i\alpha}^V \vec{\nabla}T_\alpha - c_i^g \vec{v}_G^g, \quad i \in \{1, \dots, 5\}$$

\tilde{D}_{ik}^V are the bulk diffusion coefficients, and T_α the α th component of the stress tensor with Voigt notations. $E_{i\alpha}^V$ is due to i bulk diffusion under the influence of stresses. $E_{i\alpha}^V$ is approximated by $E_{i\alpha}^V = \tilde{V}_i \tilde{D}_{ii}^V S_\alpha / (\partial \mu_i^c / \partial c_i + \frac{1}{2} \partial \tilde{V}_i / \partial c_i \sum_{\gamma=1}^6 S_\gamma T_\gamma)$, where S_α is the α th component of the strain tensor in Voigt notations, μ_i^c the chemical part of the potential of i in the solid, and \tilde{V}_i the molar partial volume of i . \vec{v}_G^g is the velocity of the mass centre of grain g in the laboratory referential.

2.2.3. Surface and grain boundary diffusion

$\vec{J}_{S,i}^g$ denotes the surface flux of the grain g for the species i . The coefficients \tilde{D}_{ik}^S are different from the bulk diffusion coefficients due to binding variations of atoms from surface to bulk.

$$\vec{J}_{S,i}^g = - \sum_{k=1}^5 \tilde{D}_{ik}^S \vec{\nabla}_S c_k^g - \sum_{\alpha=1}^6 E_{i\alpha}^S \vec{\nabla}T_\alpha - \delta c_i^g \vec{v}_G^g, \quad i \in \{1, \dots, 5\}$$

where c_k^g is the concentration of species k taken at the surface, and $\vec{\nabla}_S$ denotes the surface gradient operator $(\partial/\partial s_1)\vec{u}_1 + (\partial/\partial s_2)\vec{u}_2$. $E_{i\alpha}^S$ is approximated by $E_{i\alpha}^S = \tilde{V}_i \tilde{D}_{ii}^S S_\alpha / (\partial \mu_i^c / \partial c_i + \frac{1}{2} (\partial \tilde{V}_i / \partial c_i) \sum_{\gamma=1}^6 S_\gamma T_\gamma)$. A grain boundary flux is defined accordingly by replacing subscript S by GB.

2.2.4. Gas diffusion

Let \vec{J}_i^p be the bulk flux of species i in the pore p (all 13 species exist in gaseous phase).

$$\vec{J}_i^p = - \sum_{k=1}^{13} D_{ik}^p \vec{\nabla}c_k^p - c_i^p \vec{v}_G^p$$

where D_{ik}^p is a bulk diffusion coefficient for the gaseous phase.

The gas kinetics theory gives the inter-diffusion coefficients for species i and k in pores p : D_{ik}^p . We assume that the more probable shocks are the ones where two particles are involved, thus these coefficients can be used in the case where the gas possesses more than two species. The literature [15] provides

$$D_{ik} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)} = 1.858 \times 10^{-7} \frac{(T^{3(M_i+M_k)})/(M_i + M_k))^{1/2}}{p\sigma_{ik}^2\Omega_{ik}^{(1,1)*}}$$

with $\Omega_{ik}^{(1,1)*} = \Omega_{ik}^{(1,1)}$ for $T^* = kT/\varepsilon_{ik}$ with $(\varepsilon_{ik}/k)^2 = (\varepsilon_i/k)(\varepsilon_k/k)$, where ε is the depth of the Lennard–Jones potential [16], M the molar weight in $10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$, T the temperature in K, σ the diameter in Å and p the pressure in N m^{-2} .

2.2.4.1. For a non-polar gas.

$$\begin{aligned} \Omega^{(1,1)*} &= 1.06036(T^*)^{-0.1561} + 0.19300 \exp\{-0.47635T^*\} \\ &\quad + 1.03587 \exp\{-1.52996T^*\} \\ &\quad + 1.76474 \exp\{-3.89411T^*\} \end{aligned}$$

2.2.4.2. For a polar gas.

$$\begin{aligned} \Omega^{(1,1)*} &= 1.06036(T^*)^{-0.1561} + 0.19300 \exp\{-0.47635T^*\} \\ &\quad + 1.03587 \exp\{-1.52996T^*\} \\ &\quad + 1.76474 \exp\{-3.89411T^*\} + 0.19 \frac{\delta^2}{T^*} \end{aligned}$$

where δ depends on the dipolar moment μ , $\delta = \frac{1}{2}\mu^*$ with $\mu^* = \mu(\sigma^3\varepsilon)^{-1/2}$. On the other hand, $\delta = \sqrt{\delta_i\delta_k}$.

The values given by Monchick and Mason [16] and Trapeniers et al. [17] are summarized in Table 1. Pressure p is linked to gas phase concentrations by the perfect gas law.

2.2.5. Continuity equations

2.2.5.1. Inside grains g and g' .

$$\text{div}(\vec{j}_{V,i}^g) + \frac{\partial c_i^g}{\partial t} = 0, \quad \text{div}(\vec{j}_{V,i}^{g'}) + \frac{\partial c_i^{g'}}{\partial t} = 0, \quad i \in \{1, \dots, 5\}$$

with coupling conditions

- equality of potential on each side of the interface (local thermodynamic equilibrium):

$$\begin{aligned} \mu_1^{\text{solid}}(c_1^g, \dots, c_5^g, T_1^g, \dots, T_6^g) \\ = \mu_1^{\text{solid}}(c_1^{g'}, \dots, c_5^{g'}, T_1^{g'}, \dots, T_6^{g'}), \\ \vdots \\ \mu_5^{\text{solid}}(c_1^g, \dots, c_5^g, T_1^g, \dots, T_6^g) \\ = \mu_5^{\text{solid}}(c_1^{g'}, \dots, c_5^{g'}, T_1^{g'}, \dots, T_6^{g'}) \end{aligned}$$

- nil matter volume flux through interface in the interface referential:

$$\begin{aligned} \vec{V}_1^g(\vec{j}_{V,1}^g - \vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}c_1^g)\vec{n} + \vec{V}_1^{g'}(\vec{j}_{V,1}^{g'} - \vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}c_1^{g'})\vec{n} \\ + \vec{V}_1^g \text{divs}(\vec{j}_{GB,1}^g + ((\delta\vec{j}_{V,1}^g - \vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}\delta c_1^g)\vec{t})\vec{t} - \vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}\delta c_1^g) \\ - \vec{V}_1^{g'} \text{divs}(\vec{j}_{GB,1}^{g'} + ((\delta\vec{j}_{V,1}^{g'} - \vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}\delta c_1^{g'})\vec{t})\vec{t} \\ - \vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}\delta c_1^{g'}) = 0, \\ \vdots \\ \vec{V}_5^g(\vec{j}_{V,5}^g - \vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}c_5^g)\vec{n} + \vec{V}_5^{g'}(\vec{j}_{V,5}^{g'} - \vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}c_5^{g'})\vec{n} \\ + \vec{V}_5^g \text{divs}(\vec{j}_{GB,5}^g + ((\delta\vec{j}_{V,5}^g - \vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}\delta c_5^g)\vec{t})\vec{t} - \vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}\delta c_5^g) \\ - \vec{V}_5^{g'} \text{divs}(\vec{j}_{GB,5}^{g'} + ((\delta\vec{j}_{V,5}^{g'} - \vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}\delta c_5^{g'})\vec{t})\vec{t} \\ - \vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}\delta c_5^{g'}) = 0 \end{aligned}$$

where δ denotes the thickness of the grain boundary.

The last five equations are differential equations which mean that the flux of matter volume is nil through the interface in the interface referential:

$$\begin{aligned} \iint_{\Sigma} \vec{V}_1^g(\vec{j}_{V,1}^g - c_1^g\vec{v}_{\text{inter}}^{gg'})\vec{n} dS \\ + \iint_{\Sigma} \vec{V}_1^{g'}(\vec{j}_{V,1}^{g'} - c_1^{g'}\vec{v}_{\text{inter}}^{gg'})\vec{n} dS \\ + \int_{\Gamma} \vec{V}_1^g(\vec{j}_{GB,1}^g - \delta\vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}c_1^g + (\delta(\vec{j}_{V,1}^g - \vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}c_1^g)\vec{t})\vec{t})\vec{n}_{\Gamma} ds \\ - \int_{\Gamma} \vec{V}_1^{g'}(\vec{j}_{GB,1}^{g'} - \delta\vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}c_1^{g'} \\ + (\delta(\vec{j}_{V,1}^{g'} - \vec{v}_{\text{inter}}^{gg'}c_1^{g'})\vec{t})\vec{t})\vec{n}_{\Gamma} ds = 0 \end{aligned}$$

where Σ , Γ , \vec{n} and \vec{n}_{Γ} are defined in Fig. 1. It can be simplified to give

$$\begin{aligned} \iint_{\Sigma} \vec{V}_1^g(\vec{j}_{V,1}^g - c_1^g\vec{v}_{\text{inter}}^{gg'})\vec{n} dS \\ + \iint_{\Sigma} \vec{V}_1^{g'}(\vec{j}_{V,1}^{g'} - c_1^{g'}\vec{v}_{\text{inter}}^{gg'})\vec{n} dS \\ + \int_{\Gamma} \vec{V}_1^g(\vec{j}_{GB,1}^g + (\delta(\vec{j}_{V,1}^g)\vec{t})\vec{t})\vec{n}_{\Gamma} ds \\ - \int_{\Gamma} \vec{V}_1^{g'}(\vec{j}_{GB,1}^{g'} + (\delta(\vec{j}_{V,1}^{g'})\vec{t})\vec{t})\vec{n}_{\Gamma} ds = 0 \end{aligned}$$

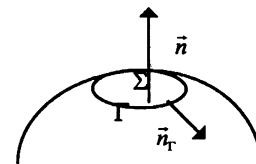


Fig. 1. Surface of a grain.

Table 1
Gas diffusion parameters

	δ	M (g mol $^{-1}$)	σ (Å)	ε/k (K)
Ar		39.95	3.451	119.5
H ₂		2.016	2.827	59.7
O ₂		32	3.323	137.0
H ₂ O	1, 0	18.1	2.52	775

F.2 Étude de moyens expérimentaux de validation du modèle

Micro-XANES and X-ray Microtomography Study of Oxidation State, Morphology, and Chemistry Evolution During Nuclear Fuel Sintering

J. Léchelle, P. Bleuet, P. Martin, E. Girard, F. Bruguier, M. A. Martinez, A. Somogyi, A. Simionovici, M. Ripert, F. Valdivieso, and P. Goeuriot

Abstract—Nuclear waste management has led to recycling PuO_2 into mixed oxide fuel nuclear fuel (MOX). Its manufacturing route involves a sintering process. A multiscale model is under construction in order to predict the evolution of the sample characteristics during sintering and to improve sintering conditions. The purpose of the small scale model is to simulate grain size and chemistry evolution of micrometer large samples. In the green state, crystallites are $0.3 \mu\text{m}$ in size and are made either of UO_{2+x} or of PuO_{2-y} . After sintering $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2-z}$ solid solutions are formed with crystalline grains close to $5 \mu\text{m}$ in size. At high temperature, sintering is governed by diffusion phenomena. Diffusion coefficients vary with point defect concentration. These defects are related to the oxidation state of the cations, the spatial distribution of which can be observed by means of micro X-ray absorption spectroscopy (XAS).

Micro X-ray absorption near edge structure spectroscopy (micro-XANES) and high resolution X-ray microtomography study experiments have been performed at the European Synchrotron Radiation Facility beamline ID22, Grenoble. The applicability of these techniques has been demonstrated for testing simulation validity of $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2-z}$ samples along the MOX sintering route.

Index Terms—Microtomography, micro-XANES, plutonium dioxide, uranium dioxide.

I. INTRODUCTION

THE recycling of PuO_2 into nuclear fuel is one method of reducing plutonium waste in nuclear management. Since PuO_2 has different chemical properties than those of UO_2 , its incorporation into nuclear fuels has necessitated particular attention during the manufacturing route (powder agglomeration, pressing behavior, sintering behavior). The manufacturing of mixed oxide (MOX) fuel involves a sintering process. Sintering has drawn much attention and a numerical model is under development [1] to simulate grain size evolution, grain pore evolution, and chemistry changes (chemical diffusion), on a scale smaller than the crystalline grain size (from $\sim 0.1 \mu\text{m}$ before sintering to $5 \mu\text{m}$ after sintering). These criteria are of industrial

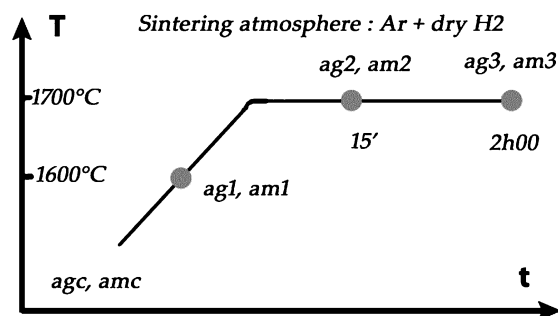


Fig. 1. Fabrication conditions of samples versus time.

interest in order to predict fuel behavior in reactors. Crystalline grain size affects the migration duration of gaseous fission products (e.g., Xe) to reach grain boundaries. Pore size has an effect on the volume of material in which these fission products can be trapped.

The model developed to describe the evolution of grain and pore size as well as chemical changes during sintering [1] should decrease the number of laboratory experiments needed to perfect efficient and inexpensive ways of producing nuclear fuel. This paper aims to investigate a way of validating this numerical model. Synchrotron radiation based micro X-ray absorption near edge structure spectroscopy (micro-XANES) and high resolution X-ray microtomography have been used to investigate the three-dimensional (3-D) information of the $50 \mu\text{m}$ large grain powder samples: their morphology, their chemical element nature (U or Pu), and the oxidation state of their cations. U and Pu L_{III} absorption edges were used for U and Pu detection.

II. SAMPLES AND BEAMLINE LAYOUT

The first category of samples used in this experiment involved the UO_2 powder grains, which had been taken at different points of the sintering route (Fig. 1). The sintering atmosphere was a mixture of argon and dry hydrogen gases, at 1700°C . This atmosphere reduces uranium dioxide from $\text{UO}_{2.19}$, which, as shown by standard laboratory XRD spectra (Cu tube, $K\alpha$ radiation), is a mixing of $\text{UO}_{2.013}$ and $\alpha\text{-U}_4\text{O}_9$ into $\text{UO}_{2.00}$. Grains of powder (or granulates) are about $50 \mu\text{m}$ in size and are made up of UO_2 aggregates, which are themselves made up of one to three strongly bounded UO_2 crystals, the size of which is $0.1 \mu\text{m}$.

This category was divided into two sets, which differed by their initial density (number of neighbors and surface of con-

Manuscript received October 22, 2003; revised April 17, 2004. This work was supported both by the Commissariat à l'Energie Atomique (CEA Centre d'Etudes de Cadarache) and by COGEMA.

J. Léchelle, P. Martin, M. Ripert, F. Bruguier, and M. A. Martinez are with the Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes de Cadarache, F-13108 St-Paul lez Durance, France (e-mail: jacques.lechelle@cea.fr).

P. Bleuet, A. Somogyi, and A. Simionovici are with ESRF ID22, F-38043 Grenoble, France (e-mail: pierre.bleuet@esrf.fr).

E. Girard, F. Valdivieso, and P. Goeuriot are with ENSM, PECM, F-42023 St-Etienne, France (e-mail: egirard@emse.fr).

Digital Object Identifier 10.1109/TNS.2004.832225

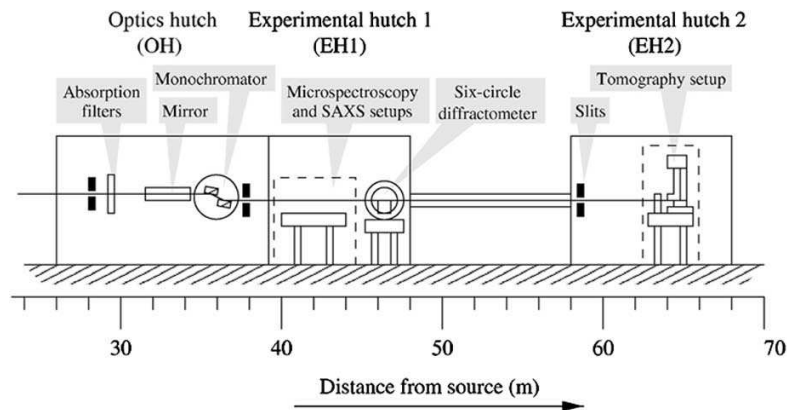


Fig. 2. ESRF ID22 beamline layout.

TABLE I
FreLoN CAMERA FEATURES

Feature	Value		
Image Depth	14-bit		
Number of pixels	2048 x 2048		
Physical pixel size	14 μm		
Electrons per pixel	20		
ADC unit			
Dark current per pixel	1 $\text{e}^- \text{s}^{-1}$		
Pixel capacity	320000 e^-		
Readout Noise	25 e^-		
Readout rate	20 Mpixels s^{-1}		
Readout time for full frame	Readout	Binned	Unbinned
	serial	450 ms	900 ms
	multiplex	110 ms	220ms
Binning	2 x 2 possible		
Image data size	unbinned	8 MB	
	binned	2 MB	
Effective	Objective used	Effective pixel size	Field of view
	X 20	0.35 μm	0.7 mm
	X 10	0.7 μm	1.4 mm
	X 5	1.4 μm	2.8 mm
	X 2.5	2.8 μm	5.6 mm

tact are of interest for the study of sintering). The first set consisted of grains of powder with a natural density (samples labeled agc, ag1, ag2, and ag3); the second and denser one, the so-called "forced-sieved" sample set, was obtained by forcing pressed UO_2 powder through the meshes of a sieve (samples labeled amc, am1, am2, and am3).

The second category of samples was made up of only one green UO_2 (95 weight %) and PuO_2 (5 weight %) mixture sample, which was destined to become a $\text{U}_{0.95}\text{Pu}_{0.05}\text{O}_2$ solid solution after sintering. Here the sample was observed in its green state and had not been sintered so that the composition of a randomly chosen aggregate in the powder grain sample was either entirely UO_{2+x} or entirely PuO_{2-y} .

The ID22 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) is made up of two hutches [2]. Micro-XANES, microdiffraction, and microtomography can be performed routinely at the beamline (Fig. 2).

A fast-readout, low-noise (FreLoN) 2000 charge-coupled device (CCD) camera has been used for microtomography [3]. It was developed by the Analog Transient Electronics Group (ATEG) in the ESRF Instrument Support Group. At the ID22 beamline, FreLoN cameras are used in combination with an optical microscope that projects light from a scintillator screen onto the CCD chip of the camera. The magnification of the optic can easily be changed. Various single-crystal scintillators that differ in spatial resolution and efficiency are available.

The scintillator used is a 4 μm thick lutetium aluminum garnet crystal ($\text{LAG} : \text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}$) onto a 170 μm thick substrate made of yttrium aluminum garnet ($\text{YAG} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). The line spread function of such a scintillator is 0.5 μm . Manufacturing of the scintillator consists of YAG substrate surface polishing, followed by the deposition of LAG. Both surfaces are then coated with an antireflection coating.

A 90° reflecting prism coupled to an Olympus optical system composed of an objective of 20 \times magnification and a 2.5 \times eye piece were used for optical demagnification of the beam.

The energy of the beam was varied from 17.110 to 17.250 keV to record UO_2 XANES spectra. It was moved up to 18.5 keV in order to differentiate UO_2 from PuO_2 grains and set at 20 keV (above both edges) to enable subsequent 3-D reconstructions. Beam hardening is negligible when using a highly monochromatic beam, such as the one at beamline ID22 of the ESRF. The energy width (ΔE) of the Si (111) crystal planes is about 2.4 eV at 18 keV. This high monochromaticity makes any beam hardening corrections useless.

Integration time per view was set at 1 s for a set of 625 views, and the corresponding angular range covered was 180°.

The resolution of the microtomography, carried out in hutch 2, was about 0.7 μm , whereas in the case of the micro-XANES experiment, with a focused beam, the spot size was 4 μm (H) \times 1.5 μm (V).

III. RESULTS

A. Three-Dimensional Density of UO_2 Green and Sintered Samples

Reconstructions of UO_2 samples were obtained using the ESRF high speed tomography software suite based on a stan-

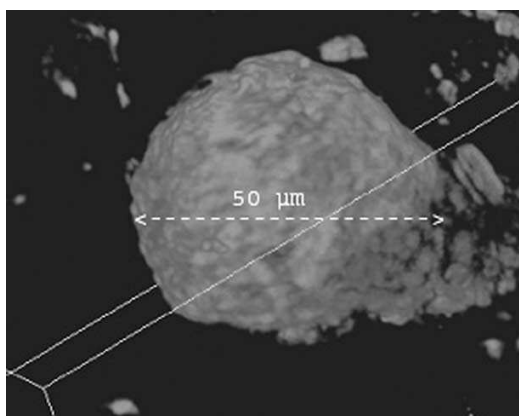


Fig. 3. Three-dimensional reconstruction of a powder grain from a green UO_2 sample. Attenuation is averaged on a $0.7 \mu\text{m}$ scale. Powder grain size (whole sample) is about $50 \mu\text{m}$. White lines were drawn to emphasize the three-dimensional character of the sample.

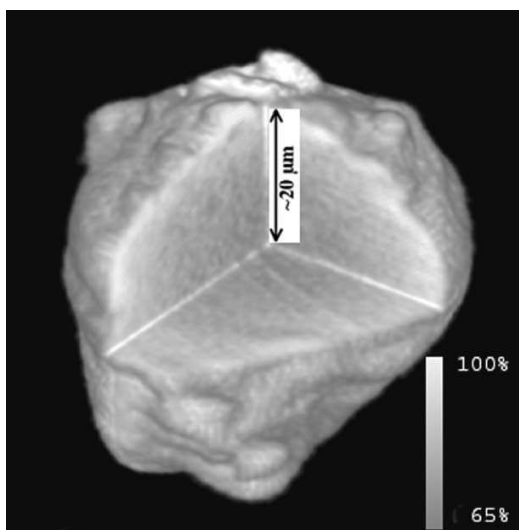


Fig. 4. A forced-sieved UO_2 sample sintered at 1700°C for two hours. Attenuation is averaged on a $0.7 \mu\text{m}$ scale. Sample size is about $50 \mu\text{m}$. The gray bar provides relative density information.

dard filtered-back-projection algorithm [4]. Fig. 3 gives the reconstruction of a UO_2 powder grain green sample, whereas Fig. 4 shows the one of the UO_2 forced-sieved sintered powder grains.

The composition of the UO_2 powder used to make the samples was known. It had a very low impurity content. The grain density was obtained by crossing mercury porosimetry measurements performed on a powder made of these granulates and alcohol density measurements for open and closed porosity. These were performed on homogeneous half pellets made of a material with characteristics identical to those of the powder granulates. They had also undergone the same thermal treatment.

Each two-dimensional (2-D) slice (after three-dimensional reconstruction) had a constant thickness of one pixel width ($0.7 \mu\text{m}$). Thus, attenuation was solely dependent on density (absorption coefficient of a fully dense material times relative density). A correlation law was found to relate relative density to attenuation.

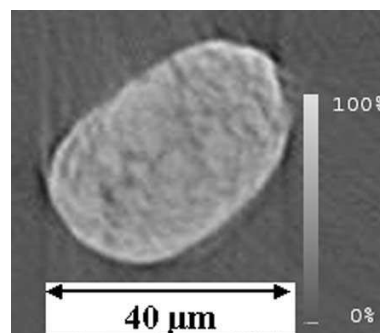


Fig. 5. UO_2 sample sintered at 1600°C . Relative density variations inside a $0.7 \mu\text{m}$ thick slice.

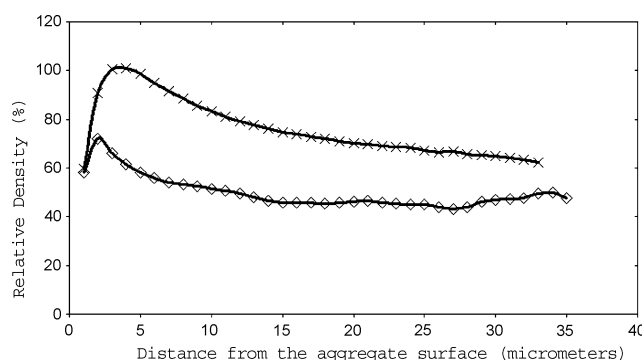


Fig. 6. Density variations inside a UO_2 powder grain. Crosses indicate forced-sieved samples sintered at 1700°C for two hours. Diamonds indicate green UO_2 powder grain information.

Because of the high monochromaticity of the beamline, beam hardening effects could be neglected, and the density variation is the origin of the gradient appearing in Fig. 5.

The resolution of the technique was high enough to obtain density variation curves of UO_2 according to the distance from the outer surface of the grain, but not high enough to be able to observe grains and pores. In the green sample, the crystalline grain size ranges between 0.1 and $0.3 \mu\text{m}$. In the sintered one, the crystalline grain size can be close to $5 \mu\text{m}$.

Fig. 5 gives a slice (one pixel thick) of the reconstructed UO_2 sample sintered at 1600°C , in which an internal microstructure can be partially observed. Here, it was decided not to correct artifacts such as streaks on edges or ring-artifacts to carry out data interpretation in a way as quantitative as possible.

Density turns out to be higher on the outer surface of the sample for both the UO_2 green powder grain and for the forced-sieved sintered UO_2 one (Fig. 6).

Density variations of the green sample are possibly linked to the atomizing-drying route to obtain UO_2 , while forced-sieved sintered sample density is possibly due to the stress undergone by the samples when forced through the sieve meshes.

B. Point Micro-XANES Spectra of Green and Sintered UO_2

Here “point micro-XANES” refers to a measurement performed on a beamspot of a few square micrometer dimensions using a focused beam. Micro-XANES spectra have been recorded for varying oxidation states of U (standard samples). U oxidation states in solid materials can be +III ($5f^3$), +IV, +V, or +VI ($5f^0$). The L_{III} edge absorption spectra are known

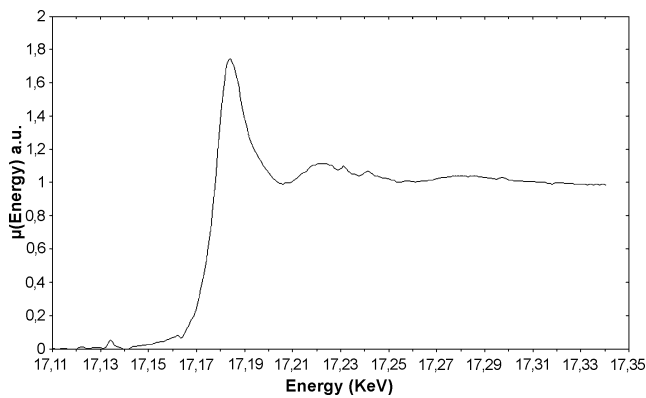


Fig. 7. U L_{III} edge absorption spectrum of a green "UO₂" sample.

for these cations [5], [6]. The aim of the experiment was to determine the capability of this technique as a validation tool for the sintering numerical model now under development. The spectrum obtained for our green "UO₂" is given in Fig. 7. Such a sample contains aggregates at several oxidation states. The local oxidation state depends on oxygen partial pressure, humidity, and temperature, and it evolves toward its thermochemical equilibrium value in the course of time.

From the absorption edge value of such a spectrum, it is possible to obtain the local mean oxidation state (averaged in a cube of 0.7 μm edge size). Following this principle, if tomography had been carried out at several energies in the vicinity of Uⁿ⁺ absorption edges (one for each abscissa value on the spectrum of Fig. 7), it would have been possible to produce a three-dimensional map of the iso-oxidation state of uranium.

C. Two-Dimensional Micro-XANES Spectra of Green and Sintered UO₂

Transmission XANES spectra have been recorded for green and sintered UO₂ in transmission mode. The sample was located on the microtomography setup, but remained fixed while the beam energy was varied (goniometric head stuck in a given rotation position). Energy ranged from 17.110 to 17.250 keV in 1 eV steps. At each step, a flat-field image was recorded (intensity I_0) as well as a sample image (transmitted intensity I) by making the beam move one pixel at a time. For each pixel of the sample image, a XANES spectrum was calculated and normalized. Such spectra are averaged in the direction perpendicular to the acquisition plane. The L_{III} absorption edge was determined using a piece of ad hoc software. This was based on the smoothing with a fourth degree polynomial by least squares of the increasing front of the absorption curve. It was then followed by a second derivative zero value computation by means of the fourth degree polynomial coefficient values. L_{III} values were determined for each curve (one per pixel in the material on the 2-D image, thus 20 256 curves for the UO₂ green sample versus 3455 for the UO₂ forced-sieved sintered sample). Iso-values of L_{III} edge energy were then plotted on the transmission images. The iso-L_{III} edge absorption energy maps were drawn for both samples (Figs. 8 and 9).

Areas of oxidized uranium can be observed, although acquisition time for the recording of projections is shorter than that

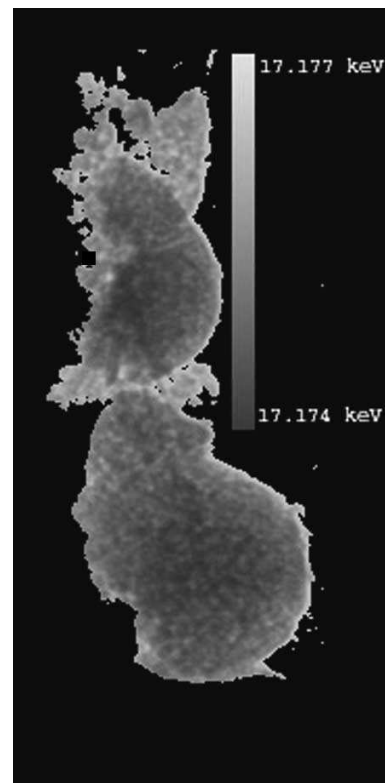


Fig. 8. Iso-L_{III} edge absorption energy map of green UO₂.

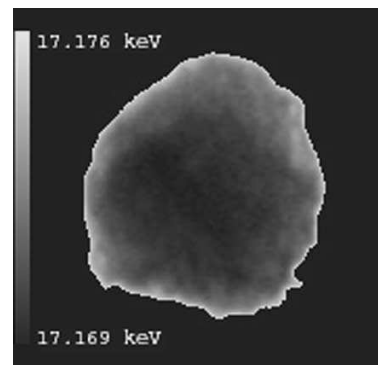


Fig. 9. Iso-L_{III} edge absorption energy map of sintered UO₂.

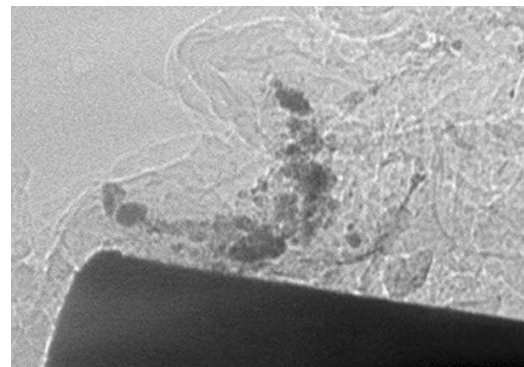


Fig. 10. Green (U, Pu)O₂ sample at 17.5 keV, i.e., between the U and Pu L_{III} edges.

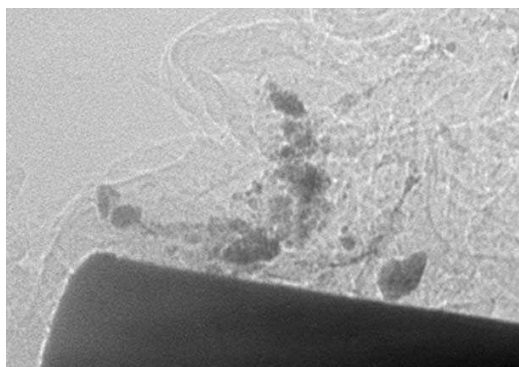


Fig. 11. Green (U, Pu)O₂ sample at 18.5 keV, i.e., above Pu L_{III} absorption edge.

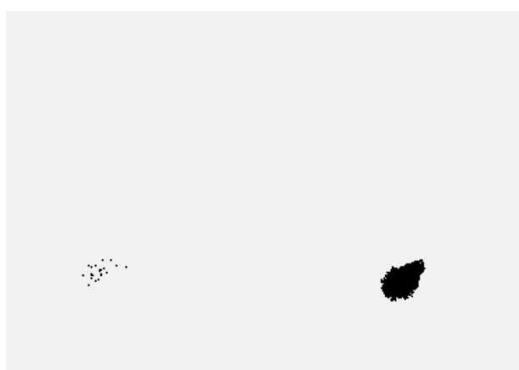


Fig. 12. Thresholded difference between Figs. 11 and 10. Two-dimensional projection of a PuO₂ crystalline supposed grain.

necessary for the acquisition of the micro-XANES spectrum in Fig. 7.

D. U and Pu Element Observation by Microtomography

A green (U, Pu)O₂ sample (i.e., a mixture of UO₂ and PuO₂ powder grains) had been prepared for the microtomography experiment. It belonged to the second set of samples. It was placed on the tip of a metallic steel sample holder with a double (polyethylene and Teflon) barrier to isolate it from the atmosphere of the hutch. Clear observations of the sample through this barrier were not possible with visible light while aligning. Thus the sample turned out to be on the side of the sample holder (Figs. 10 or 11).

The range of observable projections was limited and could not lead to a three-dimensional reconstruction. However, some projections were observed at two energies, one between the U and Pu L_{III} edges (here 17.5 keV) and the other above the Pu L_{III} edge (18.5 keV). UO₂ and PuO₂ grains can be distinguished in Figs. 10 and 11. The PuO₂ crystalline grain image was produced in Fig. 12 by subtraction of Fig. 11 and Fig. 10 followed by a numerical thresholding operation.

The chemical nature of the (U, Pu)O₂ sample was known from the chemical composition of the initial fabrication pow-

ders. The presence of PuO₂ in the selected powder grain was investigated by the counting of the ²⁴¹Am 59.5 keV gamma-ray line. This counting had also been a tool used in evaluating PuO₂ quantity in the sample (here 60 ng) for safety reasons. This study shows all the capability of this technique as a tool for the observation of these two elements.

IV. CONCLUSION

High resolution microtomography and micro-XANES turned out to be valuable tools for the study of mixed oxide fuel sintering. It enabled us to distinguish U from Pu, as well as the several oxidation states of these cations. Their advantage compared with scanning electron microscope analysis is the three-dimensional character of the data. Literature has shown that exponents for crystalline grain size evolution laws as a function of time differ in three [7] and two dimensions [8], [9].

In order to be useful on a scale smaller than that of sintered crystalline grains, and to determine the fine microstructure of our fuel samples, a higher resolution is required. This could be achieved through a decrease in the focused beam spot size by means of Fresnel zone plates, or Kirkpatrick-Baez double mirror systems of higher magnification.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank all contributors of the Plutonium, Uranium and Minor Actinide Service, as well as the Radioprotection Group at the Cadarache C.E.A. Center, for their help, which made the experiment possible.

REFERENCES

- [1] J. Léchelle, R. Boyer, and M. Trotabas, "A mechanistic approach of the sintering of nuclear fuel ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 67, pp. 120–132, 2001.
- [2] T. Weitkamp, C. Raven, and A. Snigirev, "An imaging and microtomography facility at the ESRF beamline ID22," in *Proc. SPIE Developments in X-Ray Tomography II*, vol. 3772, U. Bonse, Ed., 1999, pp. 311–317.
- [3] A. Koch, F. Peyrin, P. Heurtier, B. Chambaz, B. Ferrand, W. Ludwig, and M. Couchaud, "An x-ray camera for computed microtomography of biological samples with micrometer resolution using Lu3Al5O12 and Y3Al5O12 scintillators," in *SPIE*, vol. 3659, 1999, pp. 170–179.
- [4] A. P. Hammersley. (1999–2001) HST: High speed tomography. ESRF. [Online]http://www.esrf.fr/computing/scientific/index.html
- [5] P. Jollivet, C. Den Auwer, and E. Simoni, "Evolution of the uranium local environment during alteration of SON68 glass," *J. Nucl. Mater.*, vol. 301, pp. 142–152, 2002.
- [6] A. L. Ankudinov and S. D. Conradson, "Relativistic XANES calculations of Pu hydrates," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 13, pp. 7518–7525, 1998.
- [7] M. P. Anderson, G. S. Grest, R. D. Doherty, K. Li, and D. J. Slorovitz, "Inhibition of grain growth by second phase particles: three dimensional Monte Carlo computer simulation," *Scripta Metallurgica*, vol. 23, pp. 753–758, 1989.
- [8] E. Morhacova, "Relation between Monte Carlo simulations of grain growth and real structures," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 30, no. 1, pp. K9–K12, 1995.
- [9] M. P. Anderson, D. J. Slorovitz, G. S. Grest, and P. S. Sahni, "Computer simulation of grain growth—I. Kinetics," *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 32, no. 5, pp. 783–791, 1984.

F.3 Acquisition de données de base pour le modèle

Volume interdiffusion coefficient and uncertainty assessment for polycrystalline materials

Léchelle, J.^{a,*}, Noyau S.^a, Aufore L.^a, Arredondo A.^a, Audubert F.^a

^aCEA/DEN DEC/SPUA, Cadarache, bat. 717 - 13115 Saint-Paul-Lez-Durance

Abstract

A method has been developed in order to assess small volume interdiffusion coefficients from experimental Electron Probe MicroAnalysis concentration profiles of polycrystalline materials by means of Boltzmann-Matano or den Broeder methods and their complementary Hall method. These methods have been used as tools for the investigation of the quasi-binary $UO_2/U_{(1-y)}Pu_yO_{(2-z)}$ interdiffusion, for which obtaining a solid solution in the bulk of grains is of major interest. In this paper uncertainties on the interdiffusion coefficient as a function of concentration have been computed for each method. Small volume coefficient measurements were enhanced by means of a small angle acquisition profile line with respect to the interdiffusion interface.

Keywords: interdiffusion, volume diffusion, Boltzmann-Matano, Hall, den Broeder, uncertainty

1. Introduction

Experimental volume interdiffusion coefficients have to be assessed from binary interdiffusion experiments carried out on polycrystalline materials, as it is often the case in industrial research and development studies. They cannot be simply obtained by means of Boltzmann-Matano [1] [2] or den Broeder [3] methods completed in the plateau areas by Hall [4] method by

*mailto:jacques.lechelle@cea.fr

means of discrete integration and derivation techniques from discrete experimental points due to the scattering effect of grain boundary diffusion. Such a problem has often been solved by means of a manual smoothing of the experimental curve [5], or using Oishi model [6]. In this work the problem was sorted out by fitting the diffusion profile with an appropriate function which can afterwards be handled in order to compute the volume diffusion coefficient (\tilde{D}) as a function of concentration.

For the three methods uncertainty both upon \tilde{D} and its variable either the concentration c or the molecular ratio y of the diffusing species has been assessed by means of an error propagation method. J.F.Cornet [5] had coped with this problem by first computing $\tilde{D}(c)$ versus c , then reassessing the concentration profile from the interdiffusion coefficient and comparing it with the initial experimental profile.

2. Volume interdiffusion information

2.1. Acquiring concentration profiles

Interdiffusion profiles have been acquired by means of an Electron Probe Micro Analyser (EPMA) equipped with an electron gun and 4 wavelength dispersive spectrometers, which allow for simultaneous measurement of the intensity of characteristic X-rays of 4 elements. Quantification of an unknown composition is based on the measurement of standards. The analysed sample line intensity is measured from a sample and from a standard. This standard is a compound with known composition. The measured intensities are corrected for dead time (detector dependent), background and line overlap. The relative intensity ratio of the analysed sample line intensities from sample and standard is calculated. Finally this relative intensity ratio is corrected for the atomic number (Z), absorption (A) and fluorescence (F) effect to give the concentration of the analysed sample. For interdiffusion studies the measurement mode used in EPMA are 1D-line scans. A linescan across a sample is made by moving the sample stage by small $1\mu m$ -increments.

2.2. Fitting concentration profiles - Choosing a function

The raw measurement of an EPMA is the weight percent w_e of an element e (in our example U, Pu and O). In this work these raw measurements w_e along the acquisition axis x are first changed into concentration profiles $c_e(x)$

on the basis of the chemical formula of the material (e.g. $U_{(1-x)}Pu_yO_{2-z}$) and of the lattice cell parameter a . The weight percent profiles of several elements may be needed in order to compute the concentration profile of a single element. If we consider U profile:

$$w_U = \frac{(1-y) M_U}{(1-y) M_U + y M_{Pu} + (2-z) M_O} \quad (1)$$

where M_U , M_{Pu} and M_O are U, Pu and O molar atomic weight. However in our example we only used one weight percent profile at a time to compute concentration profiles. For this non stoichiometric material z depends only on the plutonium atomic ratio y on the cationic sublattice, on temperature during the interdiffusion experiment and on oxygen partial pressure p_{O_2} (these latter are supposed constant in the volume of the material): $z = f(y, T_{exp}, p_{O_2})$. y can be deduced from (1) by solving a third degree equation and by means of thermodynamic models ([7],[8] or [9]) in order to compute $f(y, T, p_{O_2})$. Then c_{Pu} can be estimated from the cell parameter a and the thermal expansion coefficient α . $(U_{1-y}, Pu_y)O_{2-z}$ is a Cubic Face Centered (CFC) solid solution the lattice parameter of which is for the 4th order holohedral lattice cell [10]: $a = [(547.0 + 30.1 z) + (11.0 z - 7.4) y]$ pm and the thermal expansion coefficient of which is $\alpha_{z,T} = \alpha_{z=0,T} (1 + 3.9 z)$ [10]. The molar volume V_m reads:

$$V_m = \frac{\mathcal{N}}{4} [a^3 (1 + \alpha)^3] \quad (2)$$

and

$$c_{Pu} = \frac{y}{V_m} = \frac{4 y}{(A_1 + B_1 y)^3 (1 + \alpha)^3 \mathcal{N}} \quad (3)$$

Simple fitting functions are mentioned in literature [11] in order to reduce interdiffusion profile noise. They can be tested in order to extract solely volume interdiffusion from profiles where intergranular diffusion also occurs. The proposed functions assume that concentration data are antisymmetric with respect to their inflexion point:

$$c(x) = 0.25 (\tanh(x) + 2) \quad (4)$$

$$c(x) = 0.75 - 0.5 \exp^{(-0.3x)^3} \quad (5)$$

$$c(x) = 0.5 + (3.49 \cdot 10^{-3} \tan^{-1}(x)) \quad (6)$$

$$c(x) = 0.75 - 0.25 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{4 \tilde{D} \Delta t} \right) \quad (7)$$

B.Messerschmidt [12] has carried out analytical fittings in order to facilitate the computation of \tilde{D} vs. c , expanding c as a polynomial in x :

$$c(x) = \sum_{i=0}^N c_i x^i \quad (8)$$

S.Mendez both to suppress noise and extract volume diffusion coefficient from polycrystalline materials in the case of small diffusion coefficients used [13]:

$$c(x) = \frac{1 - \exp(-\lambda_1 x)}{1 - \lambda_2 \exp(-\lambda_1 x)} \quad (9)$$

The first four of them show a major limitation because they are well suited only for an antisymmetric curve (relatively to its inflexion point). Messerschmidt method is well suited only for the study of the plateaus of the interdiffusion profiles. The last one (S. Mendez's work) does not make these assumptions, but implicitly makes the hypothesis that the origin has been taken far enough from the interface so that the concentration slope can be considered as equal to 0. An advantage of S.Mendez's fitting function is that it can handle interdiffusion profile data with very small diffusion coefficients using large values of λ_1 and λ_3 .

In this work the following function has been used:

$$c(x) = \lambda_1 - \lambda_2 \frac{1 - \lambda_3 \exp^{-\lambda_4 x}}{1 + \lambda_5 \exp^{-\lambda_4 x}} \quad (10)$$

with a set of parameters $\lambda_i > 0 \quad i \in \{1, \dots, 5\}$ which can be different for x smaller or greater than the inflexion point abscissa x_0 and denoted by l and r subscripts for left and right hand side respectively. $\ln(\lambda_5)$ and $\ln(\lambda_3)$ are preferred to λ_5 and λ_3 for numerical handling in software when the diffusion coefficients are very small to avoid computational precision loss. The smaller the diffusion coefficient is, the higher the values of λ_3 and λ_5 are and intermediate values during computation may exceed machine storage representation.

Parameters for the left and right hand side of the function are linked by the

continuity of the function, which holds in the case of a solid solution but which may not be the case if a demixtion occurs at the interface, as well as by the continuity or not of the first derivative of the concentration. This derivative might not be continuous if the interdiffusion mechanism changes with composition (e.g. if the interdiffusion profile runs through two different phases). In that case a discontinuity of \tilde{D} can be balanced by a discontinuity of the derivative of the concentration. Thus, there is an advantage expressing $c(x)$ in terms of $\lambda_1, \lambda_2, x_0, c(x_0)$ and $c'(x_0)$ for the continuous derivative case,

$$\lambda_3 = -\frac{2x_0 c'(x_0)}{c(x_0) + \lambda_2 - \lambda_1} \left(1 - \frac{2(\lambda_1 - c(x_0))}{\lambda_2} \right) \quad (11)$$

$$\lambda_4 = -\frac{2c'(x_0)}{c(x_0) + \lambda_2 - \lambda_1} \quad (12)$$

$$\lambda_5 = -\frac{2x_0 c'(x_0)}{c(x_0) + \lambda_2 - \lambda_1} \quad (13)$$

whereas when the first derivative of the concentration is discontinuous at the inflexion point $c(x)$ can be expressed in terms of $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_4, x_0$ and $c(x_0)$:

$$\lambda_3 = \left[1 - 2 \frac{(\lambda_1 - c(x_0))}{\lambda_2} \right] e^{x_0 \lambda_4} \quad (14)$$

$$\lambda_5 = e^{x_0 \lambda_4} \quad (15)$$

λ_i are meaningful, their value is linked to the maximum and minimum values of the concentration c along the profile (resp. c^+ and c^-):

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} c(x) = \lambda_{l1} + \frac{\lambda_{l2} \lambda_{l3}}{\lambda_{l5}} = c^- \quad (16)$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} c(x) = \lambda_{r1} - \lambda_{r2} = c^+ \quad (17)$$

Expressing (10) in terms of $\lambda_{1l}, \lambda_{2l}, x_0, c(x_0), c'(x_0), \lambda_{1r}, \lambda_{2r}$ can be of interest in the case of continuity of the derivative at the inflexion point:

$$c(x) = \left(\lambda_1 - \frac{\lambda_2 - (2f(x_0) + \lambda_2 - 2\lambda_1) e^{\frac{2f'(x_0)(x-x_0)}{f(x_0)+\lambda_2-\lambda_1}}}{e^{\frac{2f'(x_0)(x-x_0)}{f(x_0)+\lambda_2-\lambda_1}} + 1} \right) \quad (18)$$

in that case the parameters are denoted m_i hereafter. Some features of these

i	m_i (continuous case)	m_i (discontinuous case)
1	λ_{l1}	λ_{l1}
2	λ_{l2}	λ_{l2}
3	x_0	λ_{l4}
4	$c(x_0)$	x_0
5	$c'(x_0)$	$c(x_0)$
6	λ_{r1}	λ_{r1}
7	λ_{r2}	λ_{r2}
8	not applicable	λ_{r4}

Table 1: Meaning of m_i parameters for the two fitting cases

functions make them convenient tools for diffusion studies:

- their derivatives are negative (for $\lambda_i > 0$) and tend towards 0 in $\pm\infty$:

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{\lambda_2 \lambda_4 (exp^{ln(\lambda_3)-\lambda_4 x} + exp^{ln(\lambda_5)-\lambda_4 x})}{(exp^{ln(\lambda_5)-\lambda_4 x} + 1)^2} \quad (19)$$

$c(x)$ has to be monotoneous ($\frac{dc}{dx} < 0$), otherwise the direction of the flux would change along the interdiffusion profile.

$$\lim_{+\infty} \frac{dc}{dx} = \lim_{-\infty} \frac{dc}{dx} = 0 \quad (20)$$

This is required for interdiffusion so that when concentration is that of the initial materials (*i.e.* $c = cst = c^+$ or c^- at $x \rightarrow \pm\infty$) $\frac{dc}{dx} = 0$ and the flux is nul.

Two of their properties are of interest for the use of both Boltzmann-Matano and den Broeder methods as it will be described in sections 3 and 4 respectively:

- they possess a reciprocal function with an analytical expression:

$$x(c) = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_2 e^{ln(\lambda_3)-ln(\lambda_5)}}{c+\lambda_2-\lambda_1} - \frac{c-\lambda_1}{c+\lambda_2-\lambda_1}\right) + \ln(\lambda_5)}{\lambda_4} \quad (21)$$

- the function $g(x) = x \frac{dc}{dx}$ has got primitives, let denote P the one which is $\frac{\lambda_2 \ln(\lambda_5) (e^{Ln(\lambda_3)-Ln(\lambda_5)+1})}{\lambda_4}$ at $-\infty$:

$$P(x) = \frac{\lambda_2 (e^{ln(\lambda_3)-Ln(\lambda_5)+1}) (\ln(e^{\lambda_4 x - Ln(\lambda_5)+1}) + Ln(\lambda_5))}{\lambda_2 (e^{Ln(\lambda_3)-Ln(\lambda_5)+1}) x e^{\lambda_4 x}} - \frac{\lambda_4}{e^{\lambda_4 x} + \lambda_5} \quad (22)$$

The existence of such analytical functions simplifies a lot the numerical estimation of \tilde{D} vs. c .

A more mathematical approach consisting in expanding the solution of the second Fick law on a basis of erf functions has been developed by A.G. Nikitin [14], however this method also requires both to find the set of coefficients from the experimental data (deconvolution) and then to numerically rebuild \tilde{D} vs. c . Handling a simple function as the one proposed in this work is easier.

2.3. Extracting volume diffusion profiles

Experiments provide profiles acquired by means of an Electron Probe MicroAnalyser (EPMA) which are due both to volume and faster grain-boundary diffusion phenomena. In the case where material grains are large enough, the contribution of grain-boundary diffusion may be subtracted by keeping along the profile the only points which pertain to the bulk of grains. Since the microstructure (grain boundaries) may not have been revealed by a chemical or thermal etching, a way of selecting "good" points would be to keep only local maxima for $c < c(x_0)$ and local minima for $c > c(x_0)$. A way of automatizing such a procedure is to give a weight w_i to each point (x_i, c_i) , $i \in \{0, \dots, n\}$ smaller when the concentration is too low below the current smoothed curve (the one of the current iteration k) on the left side of the curve and smaller when the concentration is too high above this same curve on the right side of the inflexion point.

A Hooke and Jeeves procedure [15] has been used in order to minimize the test function:

$$\chi_k^2 = \sum_{i=0}^n w_{k_i} (c_i - c(x_i))^2 \quad (23)$$

with

$$w_{k_i} = 10^{-3} w_{0_i} \left| 1 - \frac{contrib \chi_{k-1}^2}{\chi_{k-1}^2} \right|^p \quad (24)$$

where w_{0_i} are the initial weights depending on the confidence associated with point $\#i$ (based on the discrepancy, for instance, between the sum over all elements of their weight percentage and 100%):

$$w_{0_i} = \exp^{-\frac{1}{2} \left(\frac{100 - \sum_{e=1}^{n_{el}} w_e}{\sigma_w} \right)^2} \quad (25)$$

where σ_w is the uncertainty upon the sum over the weight percent of the elements.

$contrib_ \chi^2_{k-1}$ is defined by:

$$contrib_ \chi^2_{k-1} = \frac{w_{k-1} (c_i - c(x_i))^2}{\chi^2_{k-1}} \quad (26)$$

The parameters for the Hooke and Jeeves method are the m_i .

This method has been used on a $UO_2/U_{1-y}Pu_yO_{2-z}$ polycrystalline sample. Figure 1 gives the raw and fitted concentration curves for $\lambda_{l1} = 0.033 \text{ mol.cm}^{-3}$, $\lambda_{l2} = 0.0063 \text{ mol.cm}^{-3}$, $x_0 = 572.5 \mu\text{m}$, $c(x_0) = 0.0336 \text{ mol.cm}^{-3}$, $c'(x_0) = -0.0003375 \text{ mol.cm}^{-3}.\mu\text{m}^{-1}$, $\lambda_{r1} = 0.0317 \text{ mol.cm}^{-3}$ and $\lambda_{r2} = 0.0093 \text{ mol.cm}^{-3}$, so that $\lambda_{3l} = 3.63785 \cdot 10^{+22}$, $\lambda_{5g} = 2.78188 \cdot 10^{+22}$, $\lambda_{3r} = 9.71611 \cdot 10^{+15}$, $\lambda_{5r} = 7.59326 \cdot 10^{+15}$.

A drawback of the method is the need to find a set of parameters close enough to the one which leads to a minimum in χ^2 in order to converge. However it is not a strong constraint since equations (11), (13), (16) and (17) help assigning first values to λ_i .

An advantage of this method is to give the uncertainties upon the sought parameters which are the values of the search steps in each direction (one direction per parameter) when χ^2 stops decreasing.

2.4. Uncertainty upon c

2.4.1. Limits of EPMA for very small interdiffusion coefficients: a source of uncertainty

Uncertainties can be assigned to EPMA measurements using ISO/GUM recommendation [16]. Both, physical phenomena following Poisson law (X-Ray emission of the probed volume) and other key factors under study in the measurement process regarded as corrections (ZAF, surface roughness...) are taken into account:

$$w_{Spl} = \frac{\left(\frac{N_{Spl}}{t_{Spl}} - \frac{N_{bckgd_{Spl}}}{t_{bckgd_{Spl}}} \right)}{\left(\frac{N_{std}}{t_{std}} - \frac{N_{bckgd_{std}}}{t_{bckgd_{std}}} \right)} w_{std} C_{ZAF} C_{inhom.} C_{roughness} C_{n.m.el.} \quad (27)$$

where Spl stands for sample, w_{Spl} : weight percent of the measured element in the sample, N_{Spl} : count number due to the sample, t_{Spl} : time of acquisition for the sample, $bckgd$: background, std : standard, w_{std} : the weight

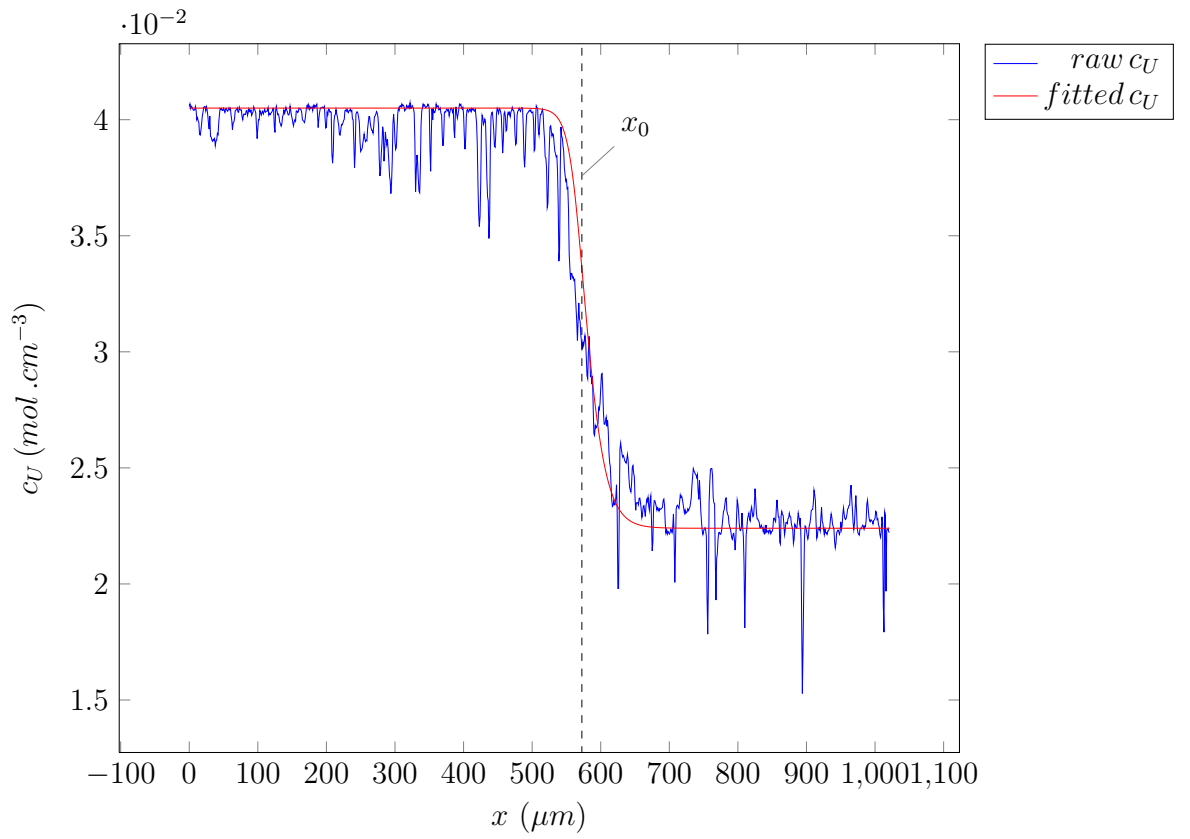


Figure 1: raw and fitted concentrations for $\lambda_{l1} = 0.033 \text{ mol.cm}^{-3}$, $\lambda_{l2} = 0.0063 \text{ mol.cm}^{-3}$, $x_0 = 572.5 \mu\text{m}$, $c(x_0) = 0.0336 \text{ mol.cm}^{-3}$, $c'(x_0) = -0.0003375 \text{ mol.cm}^{-3}.\mu\text{m}^{-1}$, $\lambda_{r1} = 0.0317 \text{ mol.cm}^{-3}$ and $\lambda_{r2} = 0.0093 \text{ mol.cm}^{-3}$ ($\lambda_{3l} = 3.63785 \cdot 10^{+22}$, $\lambda_{5g} = 2.78188 \cdot 10^{+22}$, $\lambda_{3r} = 9.71611 \cdot 10^{+15}$, $\lambda_{5r} = 7.59326 \cdot 10^{+15}$).

percent of the measured element in the standard, c_{ZAF} : ZAF correction, $c_{inhom.}$: correction due to the inhomogeneity of the material, $c_{roughness}$: correction due to the roughness of the sample, $c_{n.m.el.}$: correction due to non measured elements. Main of the uncertainty causes aforementioned generally lead to very small corrections, except in the case of interdiffusion, the inhomogeneity inherent to the diffusion phenomenon itself. In the same manner as raw EPMA measurements can be corrected by a factor $c_{inhomog.}$ due to the inhomogeneity of the sample, the interdiffusion profile $c(x)$ expressed in terms of the concentration of an element ($mol.cm^{-3}$) can be corrected by an analog correction $c'_{inhomog.}$. In this work the diffusion contribution to $c'_{inhom.}$ has been analysed. Figure 2 represents the axis of the acquisition line along which measurements were carried out as well as the interface of the materials.

For simplicity the measurement volume of the microprobe is supposed to be a sphere of radius $R = 0.5\mu m$. If the acquisition line is orthogonal to the interface and \bar{c} denotes the value of c measured by the microprobe,

$$\bar{c}(x_i) = \frac{3}{4R^3} \int_{x_i-R}^{x_i+R} (R^2 - (x - x_i)^2) c(x) dx \quad (28)$$

where $c(x)$ is given by (18). As a matter of fact the measured value of concentration which is fitted is already an averaged one: c cannot be measured only \bar{c} can. In order to evaluate the real point value of this function ($c(x)$) several acquisitions would be needed with a varying starting point. This cannot be the case with the EPMA sample holder the position of which can only be shifted by $1\mu m$ along two perpendicular directions and the process would however be too time consuming. Evaluation of the impact of this averaging effect is carried out on the measured concentration \bar{c} instead, assuming that:

$$c - \bar{c} \approx \bar{c} - \bar{\bar{c}} \quad (29)$$

with $\bar{\bar{c}}$ the average of the measured \bar{c} concentration. This should not be too rough an approximation as far as these differences remain small.

In order to be able to measure very small diffusion coefficients the acquisition line makes a very small angle α with respect to the interface. Let Y_i be the orthogonal projection of the point of abscissa x_i along the acquisition line onto the Y axis (perpendicular to the interface in the plane defined by the probed surface of the sample) and $c^\perp(Y_i)$ the concentration in the plane the

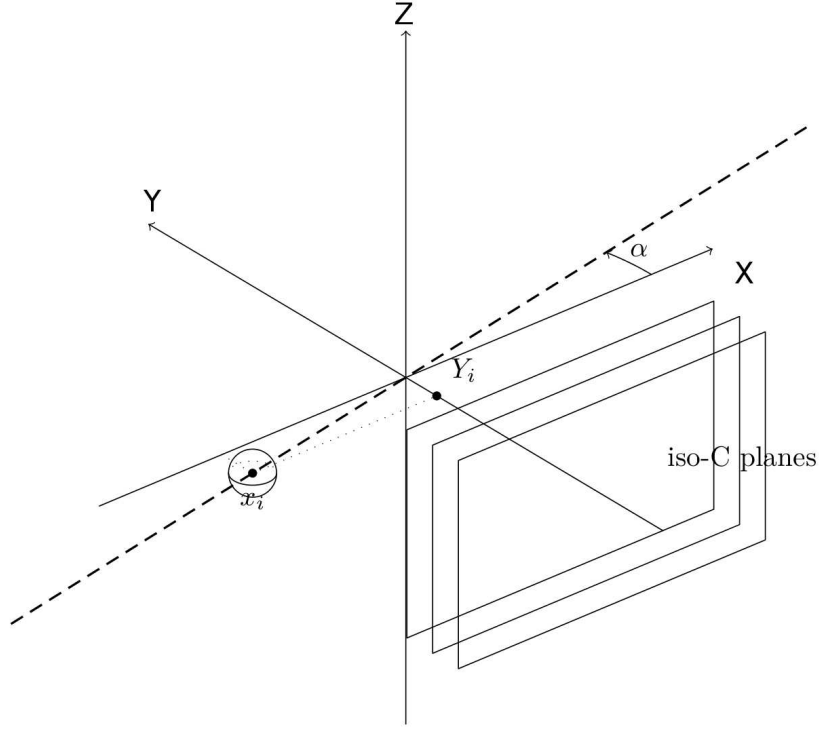


Figure 2: EPMA acquisition line on top of the sample (with iso-concentration planes)

equation of which is $Y = cst = Y_i$.

$$\begin{aligned} c^\perp(Y) &= c_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5} \left(\frac{Y}{\sin(\alpha)} + x_i \right) \\ &= c_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3} e^{-\lambda_4 x_i, \frac{\lambda_4}{\sin(\alpha)}, \lambda_5} e^{-\lambda_4 x_i} (Y) \end{aligned} \quad (30)$$

$\bar{c}(x_i)$ becomes:

$$\begin{aligned} \bar{c}(x_i) &= \overline{c^\perp}(Y_i) \\ &= \frac{3}{4R^3} \int_{Y_i-R}^{Y_i+R} (R^2 - (Y - Y_i)^2) c_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3} e^{-\lambda_4 x_i, \frac{\lambda_4}{\sin(\alpha)}, \lambda_5} e^{-\lambda_4 x_i} (Y) dY \end{aligned} \quad (31)$$

The closer to the interface the iso-concentration planes are, the narrower they are one from each other for a constant concentration step. Thus, it can

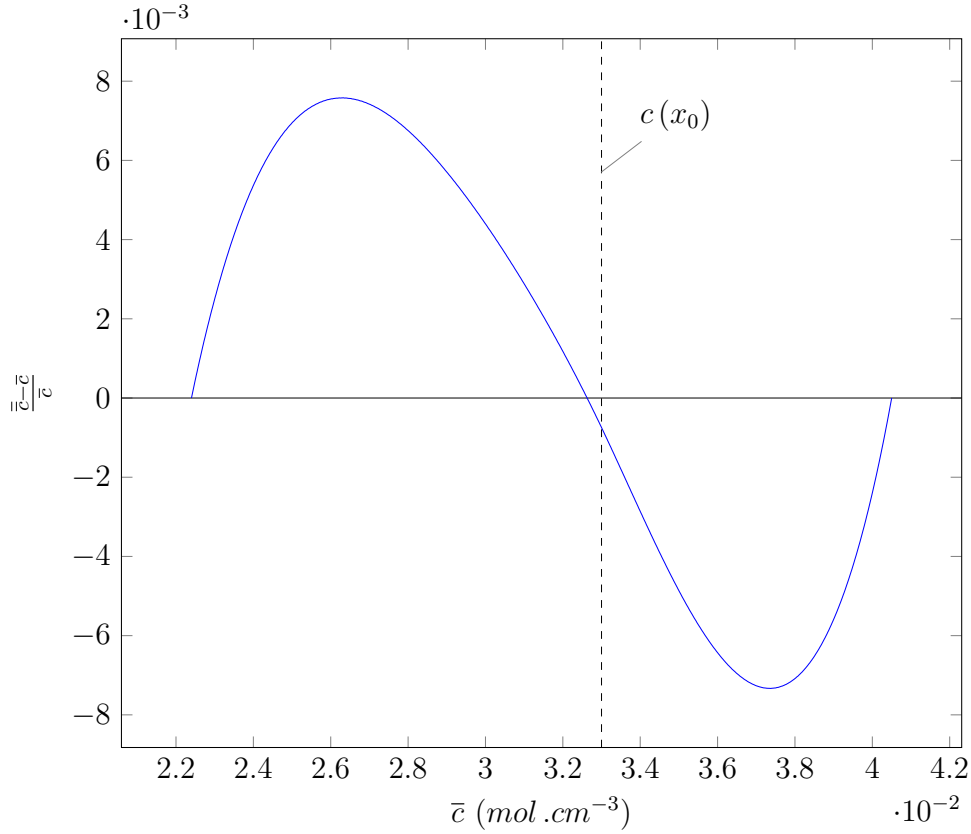


Figure 3: Averaged EPMA concentration $\bar{\bar{c}}$ and EPMA concentration \bar{c} versus \bar{c}

be expected that the averaging effect of the measurement is greater near the interface where $\|\vec{\nabla}c\|$ is high except at the inflexion point if the profile is antisymmetric (both side contributions annihilate).

Figure 3 gives the relative difference between $\bar{\bar{c}}$ and \bar{c} . In the following c notation is used instead of \bar{c} .

2.4.2. Uncertainty upon x

Uncertainty upon the x coordinate along the profile has been evaluated taking into account several points:

- the surface of the sample may not be parallel to the sample-holder plane,
- the surface of the sample may not be a plane,
- the material may have a high thermal expansion coefficient so that dis-

tances between two points when the EPMA measurement is done may be much shorter than the distance between these same points at the temperature of the experiment.

Despite efforts made to smoothen the sample surface prior to EPMA analysis, on a millimeter scale (*i.e.* interdiffusion profile length), the surface of the sample may not be a plane. Or, even for a perfectly planar sample, its plane may not be perfectly parallel to the sample-holder surface. The equation of the mean plane of the sample surface in the axis of the microprobe is obtained as follow. The three coordinates relatively to the sample-holder axis system of each acquisition point along a profile, as well as those of at least two extra reference points, e.g. these denoted A and B in Figure 4 are used for the determination of the mean least-square plane. In the case of

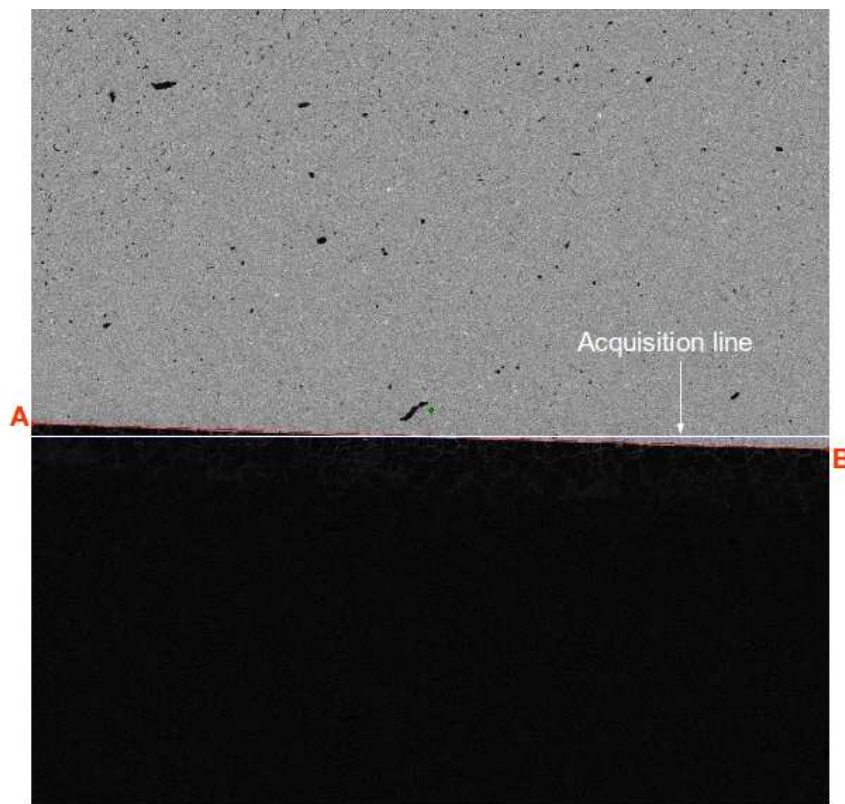


Figure 4: EPMA Pu X map with an acquisition line and the two points A and B at each end of the interface

several acquisition profiles in the same area of the material points from all the profiles are taken into account. The initial points are projected onto this plane and then projected onto a least-square line in the projection plane. Least-square uncertainties upon these coordinates are then calculated. A subsequent correction is done along a profile on the basis of the Pu weight content and on the stoichiometry (deduced from Pu weight content, temperature and oxygen potential) and temperature in order to compute a thermal expansion coefficient and correct point spacing along an acquisition profile. In the case of our materials, and in the specific thermodynamic conditions used (composition, temperature, oxygen potential), the overall correction, obtained as the uncertainties associated to the least square fitting methods was close to 1/1000 which means $u(x) \simeq 0.5\mu m$ near the inflexion point x_0 (the first measurement point was chosen as the origin and the profiles have approximately 1000 points).

In the case of Boltzmann-Matano method (see section 3), this uncertainty is taken into account as the uncertainty upon x_0 and x_M , in the case of den Broeder method (see section 4) as the uncertainty upon x_0 , whereas in the case of Hall method as that upon $x - x_M$ (see section 4.3).

2.4.3. Uncertainty upon c function

Uncertainty upon concentration function has got several origins,
- the acquisition technique (here the EPMA), its limitations have been described hereabove, its contribution on the uncertainty upon c is $u_{tech.}(c) = \delta c$,
- the choice of the fitting function: small variations in the value of parameters m_i can give acceptable values for the fitting curve, for the case of a concentration function $c(x)$ the derivative of which is continuous at the inflexion point the contribution to $u(c)$ reads:

$$u_{fitt.}(c)^2 = \left(\frac{\partial c}{\partial \lambda_{l1}}\right)^2 u(\lambda_{l1})^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial \lambda_{l2}}\right)^2 u(\lambda_{l2})^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial x_0}\right)^2 u(x_0)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial c(x_0)}\right)^2 u(c(x_0))^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial c'(x_0)}\right)^2 u(c'(x_0))^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial \lambda_{r1}}\right)^2 u(\lambda_{r1})^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial \lambda_{r2}}\right)^2 u(\lambda_{r2})^2 \quad (32)$$

all these partial derivatives have been computed analytically from equation (18).

In order to express final \tilde{D} values versus the atomic ratio y of one cation of the interdiffusion species (here Pu), the relationship (34) between y , c and

z ($y = y(c, z)$) is used.

If U concentration is considered:

$$c_U = \frac{4(1-y)}{(A_1 + B_1 y)^3 (1+\alpha)^3 \mathcal{N}} \quad (33)$$

or Pu concentration:

$$c_{Pu} = \frac{4y}{(A_1 + B_1 y)^3 (1+\alpha)^3 \mathcal{N}} \quad (34)$$

in both cases it can be noticed that y is a root of a third degree polynomial depending on c and z values, and its uncertainty, $u(y)$, depends both on $u(c)$ and $u(z)$. $\frac{\partial y}{\partial c}$ and $\frac{\partial y}{\partial z}$ have been computed analytically according to the propagation linked to the third degree polynomial resolution method.

$$u(y)^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 u(c)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)^2 u(z)^2 \quad (35)$$

$u(c)$ is computed as afore mentioned.

It could sound surprising that y be computed from c if we refer to (2.2). In section (2.2) values of c and y are those at the experimental points whereas in this section their value are considered at any point x along the acquisition line whether it is at the same location of an experimental point or not and thus in this section y is deduced from c .

Thus, the third origin of uncertainty is the partial lack of knowledge of the chemical composition of the particular sample we used: both initial parts of the sample had been finely characterized but as the heat treatment was stopped at the end of the interdiffusion experiment the oxygen content information from EPMA was not quantitative enough all along the profile to be used and the oxygen content had to be calculated by means of a thermodynamic model using temperature, oxygen potential and Pu EPMA concentration profile.

Table 2 sums up the different uncertainties used for the example of our study.

3. Boltzmann-Matano volume interdiffusion coefficient \tilde{D}

Although Boltzmann-Matano method is less used because of more recent advanced methods such as Sauer and Freise [17], Wagner [18], and den Broeder modifications, it remains a straightforward starting point to evaluate interdiffusion coefficients.

<i>parameter</i>	<i>value</i>	<i>uncertainty</i>
λ_{l1}	0.033 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.001
λ_{l2}	0.0063 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.0002
x_0	572.5 (μm)	0.5
$c(x_0)$	0.0336 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.0006
$c'(x_0)$	-0.0003375 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \mu\text{m}^{-1}$)	0.0000025
λ_{r1}	0.0317 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.001
λ_{r2}	0.0093 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.0002
α	0.03176 (rd)	0.00046
z	<i>computed</i>	0.013
λ_{l3}	<i>computed</i> : $3.63785 \cdot 10^{+22}$	—
λ_{l5}	<i>computed</i> : $2.78188 \cdot 10^{+22}$	—
λ_{r3}	<i>computed</i> : $9.71611 \cdot 10^{+15}$	—
λ_{r5}	<i>computed</i> : $7.59326 \cdot 10^{+15}$	—

Table 2: Parameter uncertainties set by the user in the studied example

3.1. Boltzmann-Matano method

According to Boltzmann-Matano method \tilde{D} expression is the following:

$$\tilde{D}(c^*) = -\frac{\sin^2(\alpha)}{2 \Delta t} \frac{\int_{-\infty}^{x^*} (x - x_M) \frac{dc}{dx} dx}{\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x^*}} \quad (36)$$

where α is the angle between the acquisition line and the interface and Δt the duration of the interdiffusion experiment (in isothermal conditions). In this work the abscissa x_M of 'Matano plane', (the one crossed by an equal amount of matter one way and the other) can be expressed using $c(x)$ definition (18) and its properties:

$$x_M = \frac{(c(x_0) + \lambda_{l2} - \lambda_{l1}) \left(x_0 + \frac{\log(2) (c(x_0) + \lambda_{l2} - \lambda_{l1})}{c'(x_0)} \right)}{(c(x_0) + \lambda_{r2} - \lambda_{r1}) \left(x_0 - \frac{\log(2) (c(x_0) + \lambda_{r2} - \lambda_{r1})}{c'(x_0)} \right)} + \frac{c^- - c^+}{c^- - c^+} \quad (37)$$

For $x < x_0$:

$$\int_{-\infty}^{x^*} (x - x_M) \frac{dc}{dx} dx = P(x^*, \lambda_{ri}) - x_M(c - c^+) \quad (38)$$

while for $x \geq x_0$:

$$\int_{-\infty}^{x^*} (x - x_M) \frac{dc}{dx} dx = P(x_0, \lambda_{ri}) + P(x^*, \lambda_{li}) - P(x_0, \lambda_{li}) - x_M(c - c^+) \quad (39)$$

In any case:

$$\begin{aligned} \frac{dc}{dx} \Big|_{x^*} = & - \frac{\lambda_2 \lambda_4}{e^{\lambda_4 x^* - Ln(\lambda_5)} + e^{Ln(\lambda_5) - \lambda_4 x + 2}} + \frac{\lambda_2 \lambda_4}{(e^{\lambda_4 x^* - Ln(\lambda_3)} + e^{Ln(\lambda_5) - Ln(\lambda_3)}) (e^{\lambda_4 x^* - Ln(\lambda_5)} + 1)} \\ & - \frac{\lambda_2 \lambda_4 e^{Ln(\lambda_3) - Ln(\lambda_5)}}{e^{\lambda_4 x^* - Ln(\lambda_5)} + 1} \end{aligned} \quad (40)$$

Figure 5 gives Boltzmann-Matano interdiffusion coefficient as a function of uranium concentration c_U . As concentration is close to its limits (c^- , c^+) the values of \tilde{D} obtained by Boltzmann-Matano method are abnormally high as c tends towards its limits c^+ and c^- . The uncertainty upon \tilde{D} is discussed hereafter.

3.2. Uncertainty upon Boltzmann-Matano interdiffusion coefficient

Such uncertainty assessment with a fitting function have already been carried out: B. Messerschmidt [12] had calculated an uncertainty upon $\tilde{D}(c)$ on the basis of the polynomial expansion of $c(x)$ but with the aim of emphasizing the weakness of Boltzmann-Matano method in the plateau areas. J.F.Cornet used an iterative method [5].

The uncertainty upon \tilde{D} from Boltzmann-Matano method with our fitting function has been studied hereafter. Several sources of uncertainties have been considered and are described hereafter.

3.2.1. EPMA averaging effect

The averaging effect of the EPMA has already been described for concentration c . The same assumption as that of section 2.4.3 is made here:

$$|\delta \tilde{D}| = |\tilde{D}(c) - \tilde{D}(\bar{c})| \approx |\tilde{D}(\bar{c}) - \tilde{D}(\bar{c})| \quad (41)$$

which leads to a contribution to $u(\tilde{D})$:

$$u_{tech.}(\tilde{D}) = \delta \tilde{D} \quad (42)$$

Although $\int (x - x_M) \frac{dc}{dx}$ has got an analytical expression on the basis of $c_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5}$, as well as $\frac{dc}{dx}$, it is not the case for analog expressions with \bar{c} .

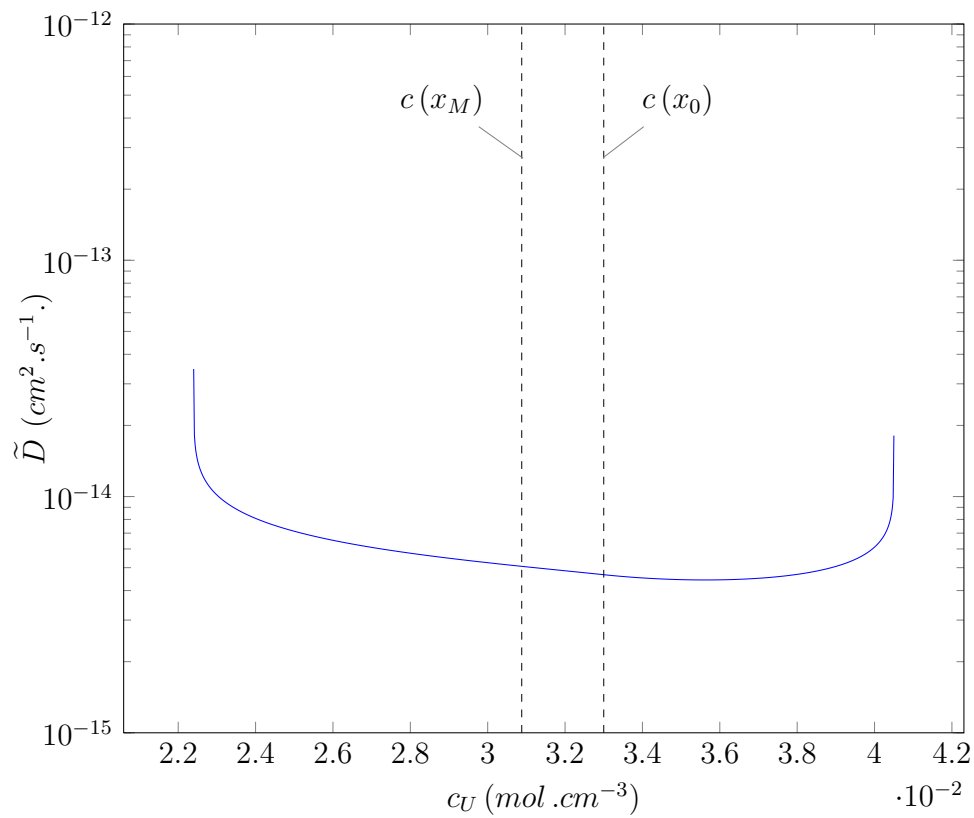


Figure 5: Boltzmann-Matano interdiffusion coefficient (\tilde{D}) as a function of uranium concentration (c_U)

For this reason analog expressions related to \bar{c} such as the integral in (31) can only be computed numerically. They have been evaluated by a Gauss-Legendre method with 24 points ξ_j in the reduced interval $[-1; 1]$.

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}}{dx}|_{Y_i} &= \frac{\sin(\alpha)}{\frac{4}{3}R^3} \int_{Y_i-R}^{Y_i+R} (-2Y_i + 2Y) c_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3} e^{-\lambda_4 x_i, \frac{\lambda_4}{\sin(\alpha)}, \lambda_5} e^{-\lambda_4 x_i} (Y) dY \\ &= \frac{\sin(\alpha)}{\frac{4}{3}R^3} R \sum_{j=1}^{24} w_j (-2Y_i + 2(R\xi_j + Y_i)) c_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3} e^{-\lambda_4 x_i, \frac{\lambda_4}{\sin(\alpha)}, \lambda_5} e^{-\lambda_4 x_i} (R\xi_j + Y_i) \end{aligned} \quad (43)$$

where ξ_i are Gauss-Legendre reduced abscissa and w_i their associated weights. Since the analog computation of $\tilde{D}(\bar{c})$ is numeric its value may be slightly affected by the integration method, both $\tilde{D}(c)$ and $\tilde{D}(\bar{c})$ have been computed numerically as far as the evaluation of $|\tilde{D}(c) - \tilde{D}(\bar{c})|$ was concerned. For this purpose $\int (x - x_M) \frac{dc}{dx}$ is approximated by means of a simple trapezium rule scheme, and $\frac{dc}{dx}$ by a simple forward finite differences method. Since the uncertainty due to the averaging effect of the measurement technique (the main cause of EPMA uncertainty in our case) is of prime interest, it is compared to the value of the interdiffusion coefficient. Figure 6 shows the uncertainty upon \tilde{D} due to this averaging effect denoted δD versus concentration for our example ($\lambda_{l1} = 0.033 \text{ mol.cm}^{-3}$, $\lambda_{l2} = 0.0063 \text{ mol.cm}^{-3}$, $x_0 = 572.5 \mu\text{m}$, $c(x_0) = 0.0336 \text{ mol.cm}^{-3}$, $c'(x_0) = -0.0003375 \text{ mol.cm}^{-3}.\mu\text{m}^{-1}$, $\lambda_{r1} = 0.0317 \text{ mol.cm}^{-3}$ and $\lambda_{r2} = 0.0093 \text{ mol.cm}^{-3}$). Hence, in this specific case, it can be concluded that in the studied range of U concentration EPMA averaging measurement process can be regarded as negligible leading to reliable values of \tilde{D} whereas for smaller interdiffusion coefficients other techniques may be required. For instance Rutherford Back Scattering (RBS) can be used if both parts of the interdiffusion couple are taken apart at the end of the experiment for analysis in the range $0.1 \mu\text{m}$ up to $2 \mu\text{m}$ [19] or, on a decreasing scale with tens nanometer resolution, Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) can be applied [20] to analyse each separated part of the interdiffusion couple, or, with 1 nanometer resolution, coupled with Transmission Electron Microscopy (TEM) with high angle annular dark field (HAADF) imaging, Electron Dispersive Spectroscopy (EDS) and parallel electron energy loss spectroscopy (PEELS) [21].

3.2.2. Uncertainty upon x_M

Uncertainty upon x_M value is taken into account, which is at the origin of the development of other methods such as den Broeder's method.

$$\begin{aligned}
 u(x_M)^2 = & \delta^2 x_M + \\
 & \left(\frac{\partial x_M}{\partial \lambda_{l1}} \right)^2 u(\lambda_{l1})^2 + \left(\frac{\partial x_M}{\partial \lambda_{l2}} \right)^2 u(\lambda_{l2})^2 + \\
 & \left(\frac{\partial x_M}{\partial x_0} \right)^2 u(x_0)^2 + \left(\frac{\partial x_M}{\partial c(x_0)} \right)^2 u(c(x_0))^2 + \left(\frac{\partial x_M}{\partial c'(x_0)} \right)^2 u(c'(x_0))^2 + \\
 & \left(\frac{\partial x_M}{\partial \lambda_{r1}} \right)^2 u(\lambda_{r1})^2 + \left(\frac{\partial x_M}{\partial \lambda_{r2}} \right)^2 u(\lambda_{r2})^2
 \end{aligned} \tag{44}$$

Except for δx_M , analytical expressions have been used for the calculation of the partial derivatives $\frac{\partial x_M}{\partial m_i}$.

In the case of the studied profile $u(x_M) = 0.5$ and $x_M = 576.3 \pm 0.5 \mu m$.

This uncertainty leads to a contribution to the uncertainty upon \tilde{D} :

$$u(\tilde{D}) = \frac{\partial \tilde{D}}{\partial x_M} u(x_M) \tag{45}$$

This effect is also given in Figure 6 and cannot be neglected as $c \rightarrow c^-$. A way of avoiding such a high uncertainty on this side of the concentration range would be for this half part of the domain ($c \geq c(x_M)$) to evaluate \tilde{D} by means of:

$$\tilde{D}(c^*) = \frac{\sin^2(\alpha)}{2 \Delta t} \frac{\int_{x^*}^{+\infty} (x_M - x) \frac{dc}{dx} dx}{\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x^*}} \tag{46}$$

instead of (36).

3.2.3. Uncertainty upon α

\tilde{D} depends also on the angle α of the acquisition line with the interface: $\frac{\partial \tilde{D}}{\partial \alpha} = 2 \frac{\cos(\alpha)}{\sin(\alpha)} \tilde{D}$. Although the choice of a small α angle leads to a high dependency of \tilde{D} on α , it has to be noticed that it increases the number of points in the vicinity of the interface, *i.e.* where concentration varies a lot and thus increases the precision upon $\lambda_{l1}, \dots, \lambda_{r2}$. The number of significant points N_s (*i.e.* with a high weight because they influence greatly the shape of the curve $c = c(x)$) increases by a factor $\frac{1}{\sin(\alpha)}$ and $u(m_i)_\alpha \propto \frac{1}{\sqrt{N_s^\alpha}} = \frac{\sqrt{\sin(\alpha)}}{\sqrt{N_s^{\frac{\pi}{2}}}}$. In our example $\alpha = 0.033$, and $\frac{u(m_i)_{N_s^{\frac{\pi}{2}}}}{u(m_i)_{N_s^\alpha}} \simeq 5.5$ so that m_i parameters ($\lambda_{l1}, \dots, \lambda_{r2}$) are

at least 5 times more precise than they would have been if deduced from the perpendicular profile.

This contributes to the uncertainty upon \tilde{D} :

$$u(\tilde{D}) = \frac{\partial \tilde{D}}{\partial \alpha} u(\alpha) = 2 \cdot \cot g(\alpha) \tilde{D} \cdot u(\alpha) \quad (47)$$

$u(\alpha)$ is assessed on the basis of the uncertainty upon the least-square profile line and the uncertainty upon A and B location with respect to the interface of the materials. This contribution to $u(\tilde{D})$ is minimum as \tilde{D} reaches its minimum. This third effect is also represented in Figure 6 but remains smaller than 1/10 of the measured coefficient all along the profile.

3.2.4. Uncertainty upon m_i

\tilde{D} depends also directly on the parameters $\lambda_{l1}, \dots, x_0, \dots, \lambda_{r2}$. Its partial derivatives $\frac{\partial \tilde{D}}{\partial m_i}$ are calculated analytically once and are part of the software which has been developped.

Overall, \tilde{D} uncertainty reads:

$$\begin{aligned} u(\tilde{D})^2 = & \delta \tilde{D}_y^2 + \frac{\partial \tilde{D}}{\partial x_M}^2 u(x_M)^2 + \frac{\partial \tilde{D}}{\partial \alpha}^2 u(\alpha)^2 + \frac{\partial \tilde{D}}{\partial \lambda_{l1}}^2 u(\lambda_{l1})^2 + \frac{\partial \tilde{D}}{\partial \lambda_{l2}}^2 u(\lambda_{l2})^2 + \\ & \frac{\partial \tilde{D}}{\partial x_0}^2 u(x_0)^2 + \frac{\partial \tilde{D}}{\partial c(x_0)}^2 u(c(x_0))^2 + \frac{\partial \tilde{D}}{\partial c'(x_0)}^2 u(c'(x_0))^2 + \\ & \frac{\partial \tilde{D}}{\partial \lambda_{r1}}^2 u(\lambda_{r1})^2 + \frac{\partial \tilde{D}}{\partial \lambda_{r2}}^2 u(\lambda_{r2})^2 \end{aligned} \quad (48)$$

Figure 7 gives the various relative contributions to $u(\tilde{D})$. For this particular case of study all parameter uncertainties have a nearly equal effect on \tilde{D} in the uranium composition range $[0.023; 0.0402] \text{ mol.cm}^{-3}$. The most sensitive ones are the position of the inflexion point $(x_0, c(x_0))$ as well as the slope at this point $c'(x_0)$. However the contribution to \tilde{D} uncertainty $u(\tilde{D})$ turns out to be higher at each end of the diffusion profile. Contributions appear not to be symmetric with respect to the limits of the concentration interval simply reflecting the fact that the interdiffusion profile is not symmetric:

- $c(x_0) = 0.0336 \text{ mol.cm}^{-3} \neq \frac{c_- + c_+}{2} = 0.03145 \text{ mol.cm}^{-3}$,
- λ_{li} and λ_{ri} are not identical.

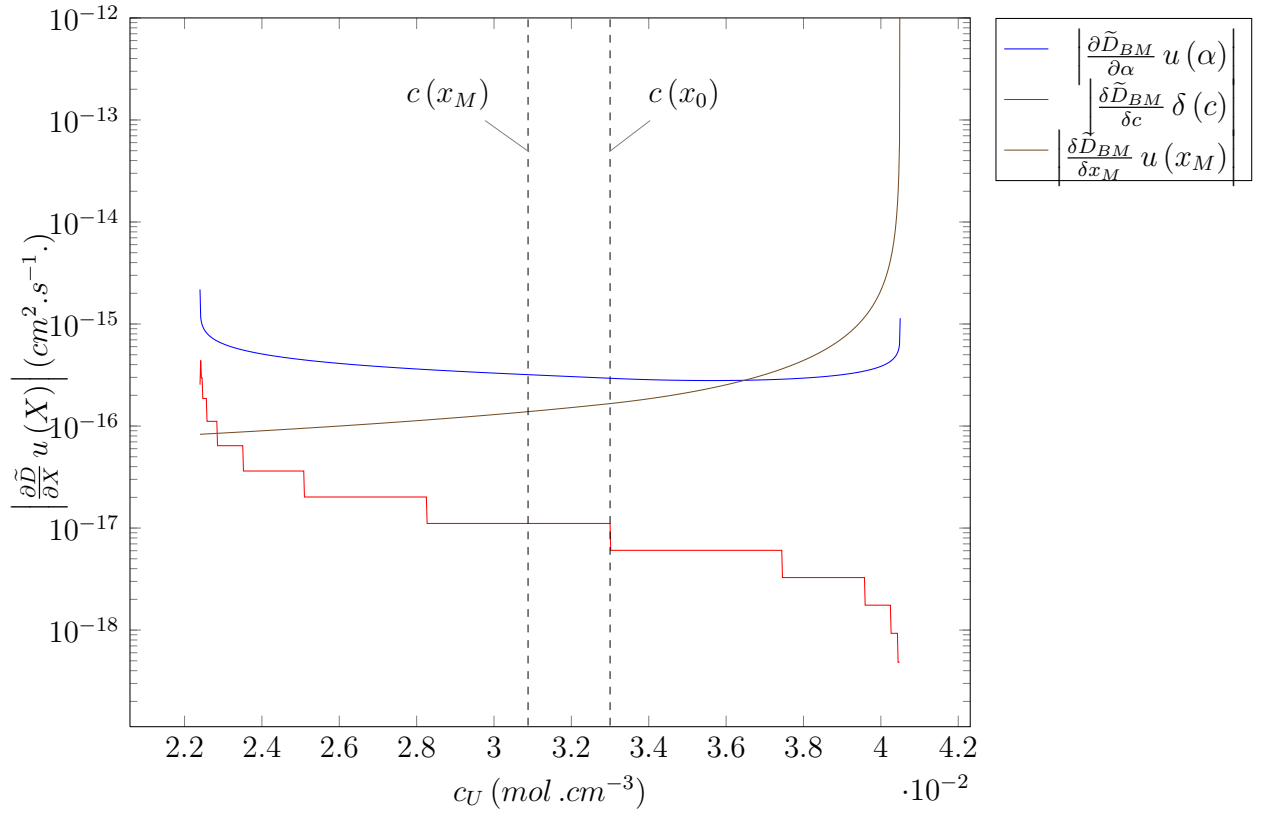


Figure 6: Contribution of the averaging effect of the Electron Probe MicroAnalyser (δc), of the uncertainty of the profile angle with the interface ($u(\alpha)$) and of Matano abscissa uncertainty ($u(x_M)$) to Boltzmann-Matano volume interdiffusion diffusion coefficient uncertainty for $\lambda_{l1} = 0.033 \text{ mol.cm}^{-3}$, $\lambda_{l2} = 0.0063 \text{ mol.cm}^{-3}$, $x_0 = 572.5 \mu\text{m}$, $c(x_0) = 0.0336 \text{ mol.cm}^{-3}$, $c'(x_0) = -0.0003375 \text{ mol.cm}^{-3}.\mu\text{m}^{-1}$, $\lambda_{r1} = 0.0317 \text{ mol.cm}^{-3}$ and $\lambda_{r2} = 0.0093 \text{ mol.cm}^{-3}$

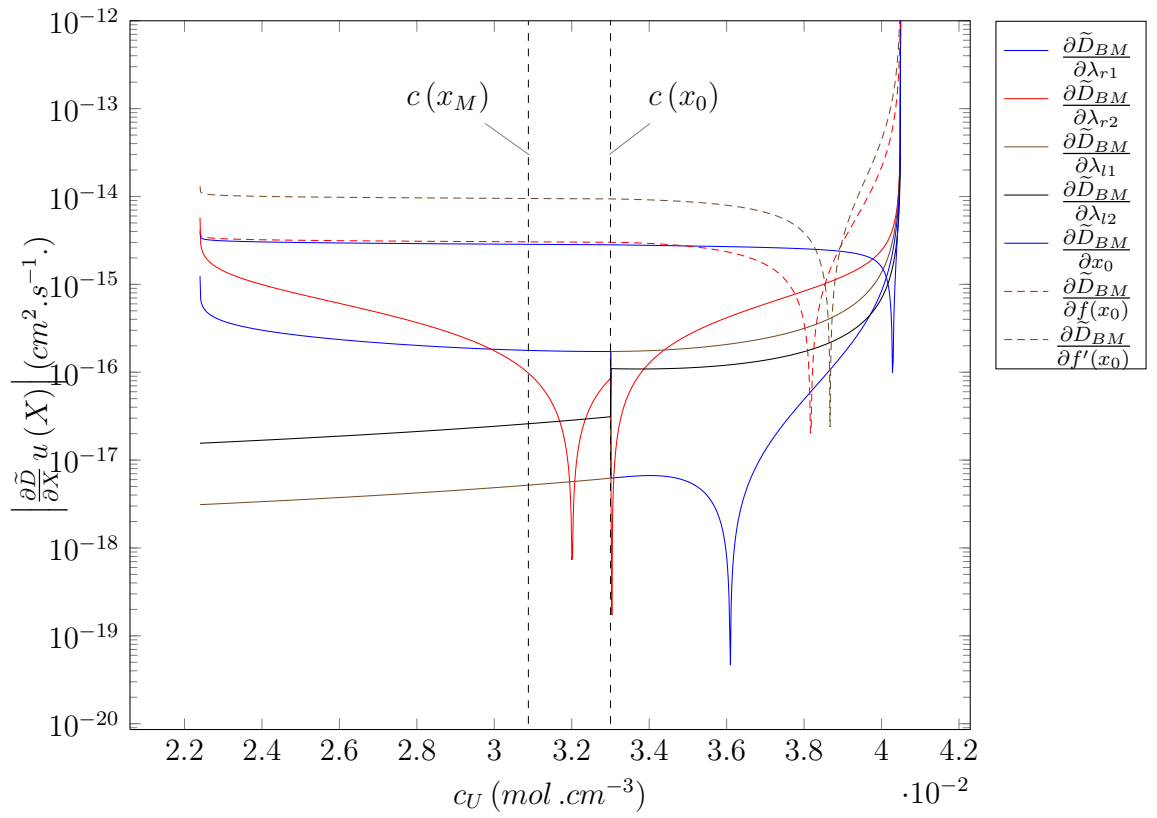


Figure 7: Contribution of uncertainties upon λ_{1l} , λ_{2l} , x_0 , $c(x_0)$, $c'(x_0)$, λ_{1r} and λ_{2r} to Boltzmann-Matano interdiffusion coefficient

4. Den Broeder volume interdiffusion coefficient \tilde{D}

Den Broeder method has been extensively used in the case of metals [22], [23] as well as ceramics [24]. The advantage of this method compared to Boltzmann-Matano method is mainly that it does not depend on the Matano abscissa and (to a lesser extent in our case) it can take into account atomic (or molecular) volume variations with concentration ([22],[23]).

4.1. Den Broeder method

In this method the interdiffusion coefficient is computed as a function of the atomic (or molecular in our case) ratio of one of the diffusing species N_2 and of its relative value Y . Let us say species #2 for instance. Then \tilde{D} reads:

$$\tilde{D}(N_2^*) = \frac{(N_2^+ - N_2^-) V_m(N_2^*)}{2 \Delta t \left(\frac{\partial N_2}{\partial x} \right)_{x=x^*}} \left[(1 - Y^*) \int_{-\infty}^{x^*} \frac{Y dx}{V_m} + Y^* \int_{x^*}^{+\infty} \frac{(1 - Y) dx}{V_m} \right] \quad (49)$$

This equation can be expressed in terms of $c(x)$ for which the analytical form defined by equation (18) is used here too. In this section $c(x)$ is denoted by $c_1(x)$ where 1 labels the species 1:

$$\tilde{D}(c_1^*) = \frac{-1}{c_1^- - c_1^+} \frac{1}{c_1 \left(\frac{dV_m}{dx} \right)_{x=x^*} + V_m \left(\frac{dc_1}{dx} \right)_{x=x^*}} \left[(c_1^- - c_1^*) \int_{-\infty}^{x^*} (c_1 - c_1^+) dx + (c_1^* - c_1^+) \int_{x^*}^{+\infty} (c_1^- - c_1) dx \right] \quad (50)$$

where c_1^- and c_1^+ are defined according to equations (16) and (17).

It is to be noticed that the discrete points used for the evaluation of all the terms are computed using the analytical expression of $c_1(x)$, which means that they can be chosen as close one to each other as needed.

The integrals in Den Broeder coefficient evaluation can be computed analytically. Since in the case of our material $\frac{dV_m}{dx}$ cannot be expressed analytically due to V_m expression (2), it has been computed by means of a Lagrange polynomial based derivation matrix with three point stencils, and the whole expression of \tilde{D} has been computed on a numerical basis. A simple trapezium rule was used for the determination of the integrals. Figure 8 gives den Broeder interdiffusion coefficient compared to that of Boltzmann-Matano. They are very close one to another.

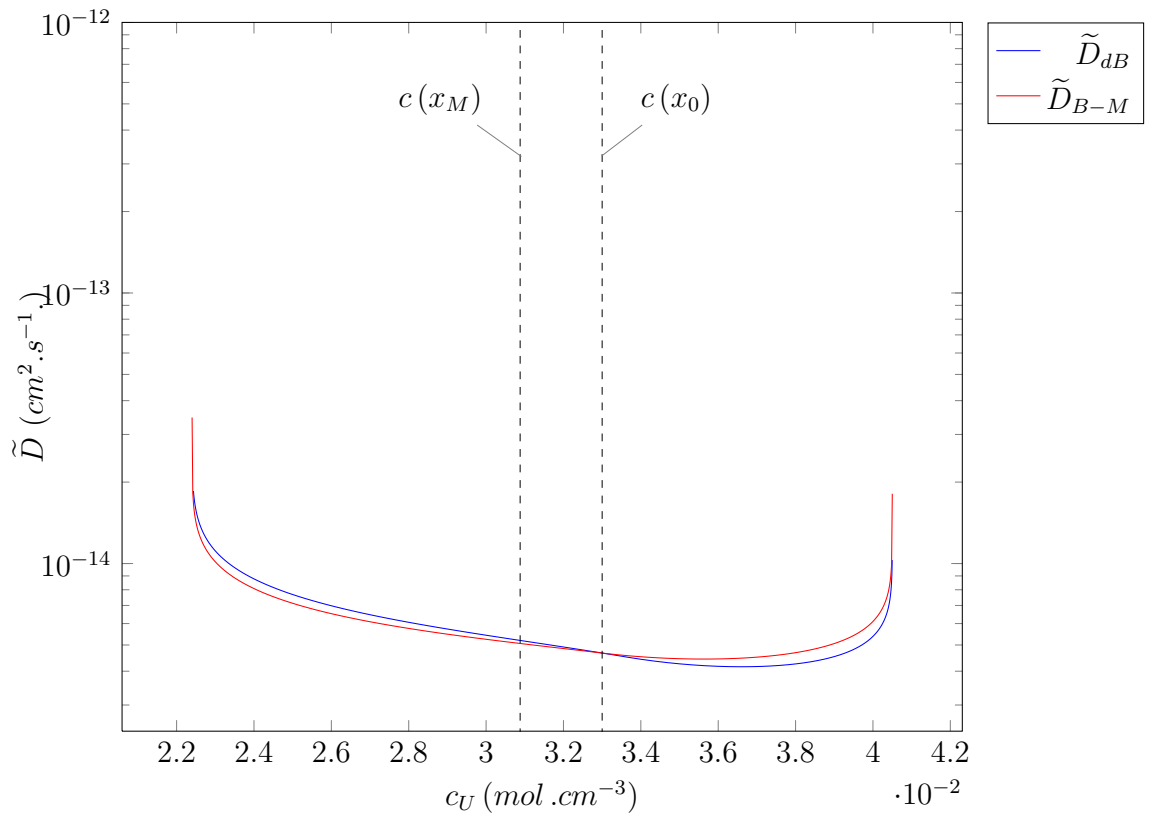


Figure 8: Den Broeder interdiffusion coefficient (\tilde{D}_{dB} blue) and Boltzmann-Matano interdiffusion coefficient (\tilde{D}_{B-M} red) as a function of uranium concentration (c_U)

4.2. Uncertainty upon Den Broeder interdiffusion coefficient

Since in our material applications the atomic ratio y is a meaningful parameter, \tilde{D} uncertainty has been estimated on the basis of the variables y and V_m (rather than c and V_m) and their contribution to $u(\tilde{D})$: $\delta\tilde{D}_y$ which is the variation in \tilde{D} due to the uncertainty upon y (*i.e.* $u(y)$) and $\delta\tilde{D}_{V_m}$ which is the uncertainty in \tilde{D} due to the uncertainty upon V_m .

$$u(\tilde{D})^2 = \delta\tilde{D}_y^2 + \delta\tilde{D}_{V_m}^2 + \left(\frac{\partial\tilde{D}}{\partial\alpha}\right)^2 u(\alpha)^2 \quad (51)$$

$\delta\tilde{D}_y$ (resp. $\delta\tilde{D}_{V_m}$) is simply obtained by computing \tilde{D} using y and $y \pm u(y)$ (resp. $V_m \pm u(V_m)$). $u(y)$ is computed as described in section 2.4.3, *i.e.* as a function of $u(z)$ and $u(c)$, so that the influence of each parameter λ_1 , λ_2 , x_0 , $c(x_0)$ and $c'(x_0)$ can be studied. The partial derivatives of the expression of the molar volume given in section 2.4.3 lead to the uncertainties upon V_m :

$$u(V_m)^2 = \left[\left(\frac{\partial V_m}{\partial z}\right)^2 u(z)^2 + \left(\frac{\partial V_m}{\partial y}\right)^2 u(y)^2 \right] \quad (52)$$

Thus, \tilde{D} uncertainty in den Broeder method is built up of the same terms as for Boltzmann-Matano method, without $\frac{\partial\tilde{D}}{\partial x_M} u(x_M)$ term but with an extra $\frac{\partial\tilde{D}}{\partial V_m} u(V_m)$ which remains smaller.

Despite the higher uncertainty of Boltzmann-Matano method due to x_M , on our example both methods give identical results. This is mainly due to the choice of the fitting function which has lead to analytical expressions for the Boltzmann-Matano method. As concentration comes closer to its plateau values (c^- and c^+) on each side of the interfaces, den Broeder or Boltzmann-Matano methods are not precise enough to be used, instead Hall method is preferred. The different sources of uncertainties are given in Figure 9. This method is commonly used in conjunction with both of these methods in order to estimate \tilde{D} *vs.* c on the whole concentration range (Boltzmann-Matano method in conjunction with Hall method: in the case of uranium and plutonium interdiffusion [25], or in the case of Ti and a Mo-alloy interdiffusion [26], den Broeder method in conjunction with Hall method: in the case of Ge in nickel alloys [27], Ti-Mo interdiffusion [28], or carbon diffusion in ferritic steels [29]).

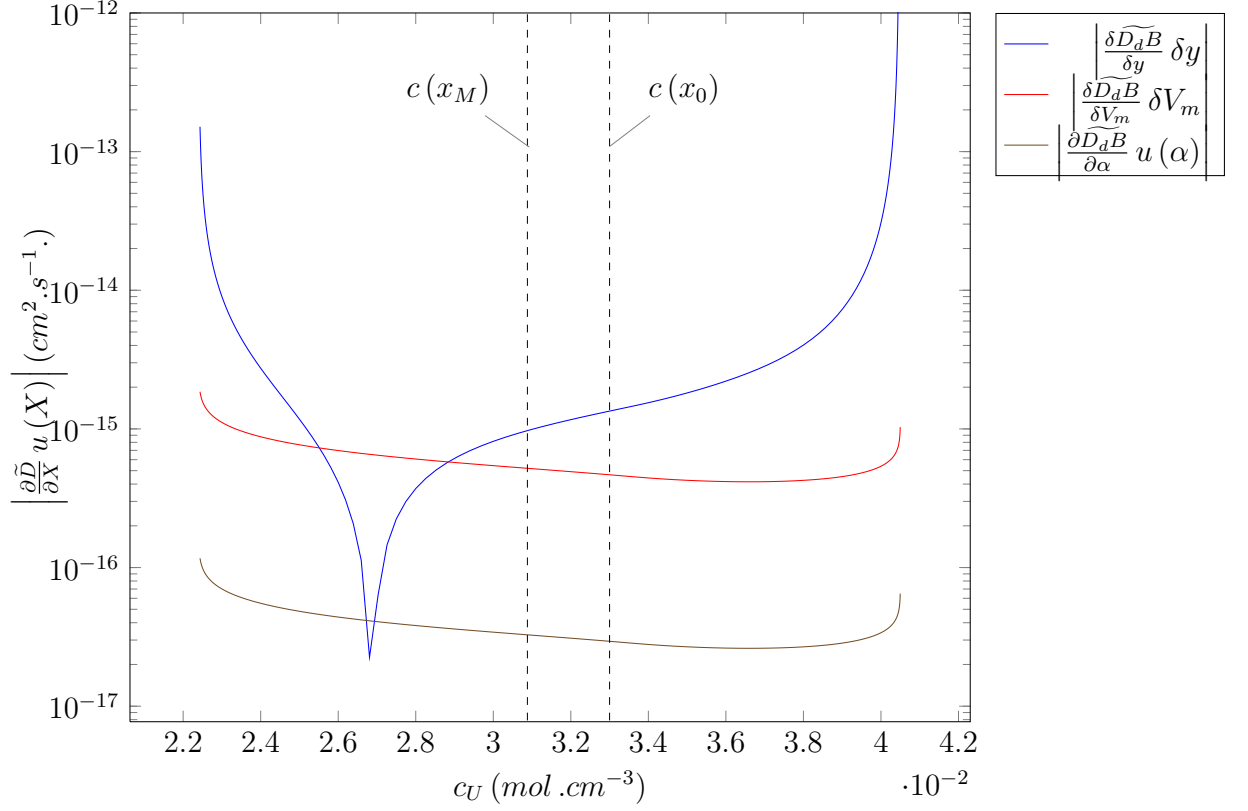


Figure 9: Contribution of y , V_m and α uncertainties upon Den Broeder interdiffusion coefficient as a function of uranium concentration (c_U)

4.3. Hall method

In this section too, the discrete points used are generated as close as needed one to each other by means of the analytical form of $c(x)$ given by equation (18).

The relative atomic ratio Y is defined by: $Y = \frac{c - c_{min}}{c_{max} - c_{min}}$ and U by $U = \operatorname{erf}^{-1}(2Y - 1)$. As $c \rightarrow c_{min}$ (resp. c_{max}), U versus $\frac{x - x_M}{\sqrt{\Delta t}}$ becomes a straight line: $U \rightarrow \frac{(x - x_M)h_-}{\sqrt{(\Delta t)}} + k_-$ (resp. $U \rightarrow \frac{(x - x_M)h_+}{\sqrt{(\Delta t)}} + k_+$).

For the side of the curve left to the inflexion point (decreasing concentration

profile) \tilde{D} reads:

$$\tilde{D}_- = \frac{1}{4h_-^2} \left[1 - k_- \sqrt{\pi} \exp^{U^2} (1 - \operatorname{erf}(U)) \right] \quad (53)$$

with $\lim_{x \rightarrow -\infty} \tilde{D}_- = \frac{1}{4h_-^2}$ and on the right hand side:

$$\tilde{D}_+ = \frac{1}{4h_+^2} \left[1 + k_+ \sqrt{\pi} \exp^{U^2} (1 + \operatorname{erf}(U)) \right] \quad (54)$$

with $\lim_{x \rightarrow +\infty} \tilde{D}_+ = \frac{1}{4h_+^2}$.

k_- , h_- , k_+ and h_+ are obtained by fitting the asymptots of the interdiffusion profile U vs. $\frac{x-x_M}{\sqrt{\Delta t}}$ (i.e. on each side, q% of the concentration interval $\left[c_{min}; c_{min} + \frac{q^+}{100} (c_{max} - c_{min}) \right]$ and $\left[c_{max} - \frac{q^-}{100} (c_{max} - c_{min}); c_{max} \right]$), with a weighted linear least-square method with error in both coordinates [30]. h_- (resp. h_+) is the root of a 'pseudo second degree polynomial' ([30]), the coefficients of which depend themselves slightly on h_- ([30]):

$$A h_-^2 + B h_- + C = 0 \quad (55)$$

The solution $h_- = -21.6916 s^{\frac{1}{2}} \cdot \mu m^{-1}$ is obtained, in our example, after 3 iterations from the non-weighted least-square slope $h_-^0 = -16.8775 s^{\frac{1}{2}} \cdot \mu m^{-1}$ as initial value.

$$A = \sum_{i=1}^{N^-} \frac{w_i \left(\frac{x_i - x_M}{\sqrt{\Delta t}} - \frac{\langle x - x_M \rangle}{\sqrt{\Delta t}} \right) (U_i - \langle U \rangle)}{w \left(\frac{x_i - x_M}{\sqrt{\Delta t}} \right)} \quad (56)$$

$$B = \sum_{i=1}^{N^-} w_i^2 \left(\frac{\left(\frac{x_i - x_M}{\sqrt{\Delta t}} - \frac{\langle x - x_M \rangle}{\sqrt{\Delta t}} \right)^2}{w(U_i)} - \frac{(U_i - \langle U \rangle)^2}{w \left(\frac{x_i - x_M}{\sqrt{\Delta t}} \right)} \right) \quad (57)$$

$$C = - \sum_{i=1}^{N^-} \frac{w_i \left(\frac{x_i - x_M}{\sqrt{\Delta t}} - \frac{\langle x - x_M \rangle}{\sqrt{\Delta t}} \right) (U_i - \langle U \rangle)}{w(U_i)} \quad (58)$$

$$(59)$$

where:

- N^- is the number of points used to fit h_- ,

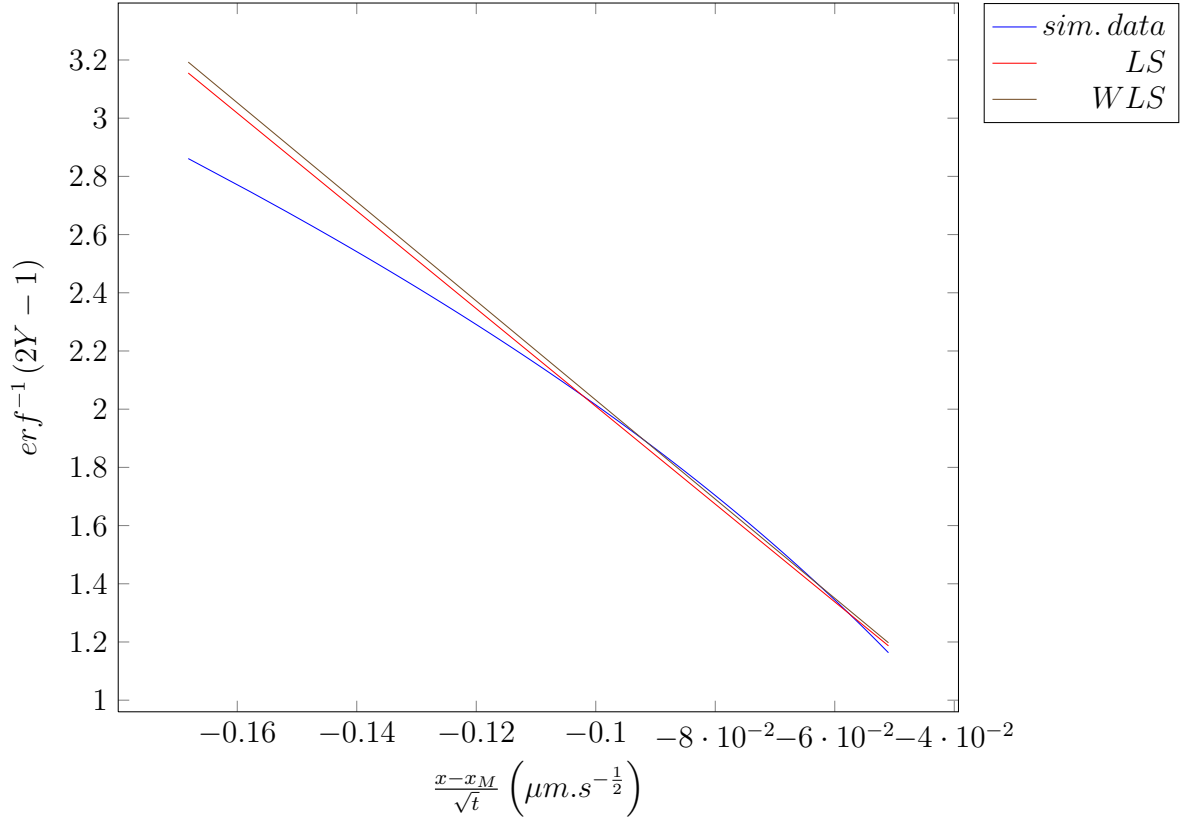


Figure 10: Least square fitting of the example of the left hand side plateau (blue line) with non-weighted (LS-red) and weighted (WLS-black) with error in both coordinates least-square methods

- global weight: $w_i = \frac{w\left(\frac{x_i-x_M}{\sqrt{\Delta t}}\right) w(U_i)}{h^2 w(U_i) + w\left(\frac{x_i-x_M}{\sqrt{\Delta t}}\right)},$
- weight for x : $w\left(\frac{x_i-x_M}{\sqrt{\Delta t}}\right) \simeq \frac{1}{u(x_i)^2 + u(x_M)^2},$
- weight for U : $w(U_i) = \frac{1}{\frac{dU}{dc} u(c_i)^2}$

The uncertainty upon $\frac{x_i-x_M}{\sqrt{\Delta t}}$ is due to x_M , $u(x_M)$, and to the uncertainty upon x_i . This latter is obtained from that of $c(x_i)$: $u(x_i) = c^{-1}(c_i + u(c_i)) - (c_i - u(c_i))$, whereas $u(U_i) = \frac{dU}{dc} u(c_i)$ with $\frac{dU}{dc} = \frac{\sqrt{\pi}}{c_{max} - c_{min}} e^{(2Y-1)^2}$.

Figure 10 shows as an example the weighted and non-weighted least-square fits of the left hand side plateau on our material. Weights are simply the

inverses of the uncertainties on both coordinates. The weighted method is believed to be closer to real values, which is hardly the case in our example but above all enables computing uncertainties upon h_+ and k_+ (*resp.* on h_- and k_-) which both depend on the abscissa uncertainty $u\left(\frac{x-x_M}{\sqrt{\Delta t}}\right)$ and on the ordinate uncertainty $u(U)$ deduced from $u(c)$. Once h_- is found k_- is obtained from:

$$k_- = \langle U \rangle - h_- \left\langle \frac{x_i - x_M}{\sqrt{\Delta t}} \right\rangle \quad (60)$$

Figure 11 gives Hall interdiffusion coefficient \tilde{D} as well as Boltzmann-Matano value. They are very close one to each other, probably partly because of the choice of the fitting function.

4.4. Uncertainty upon Hall interdiffusion coefficient

The uncertainty upon \tilde{D} is obtained by first expressing (53) and (54) as a function of concentration c instead of U .

$$\tilde{D}_- = \frac{10^{-8}}{4 h_-^2} \left[1 - 2 k_- \sqrt{\pi} \exp \left[\operatorname{erf}^{-1} \left(\frac{2c - (c_{min} + c_{max})}{c_{max} - c_{min}} \right) \right]^2 \left(\frac{c_{max} - c}{c_{max} - c_{min}} \right) \right] \sin^2 \alpha c m^2 s^{-1} \quad (61)$$

$$\tilde{D}_+ = \frac{10^{-8}}{4 h_+^2} \left[1 + 2 k_+ \sqrt{\pi} \exp \left[\operatorname{erf}^{-1} \left(\frac{2c - (c_{min} + c_{max})}{c_{max} - c_{min}} \right) \right]^2 \left(\frac{c - c_{min}}{c_{max} - c_{min}} \right) \right] \sin^2 \alpha c m^2 s^{-1} \quad (62)$$

Hence, in the interval $\left[c_{max} - \frac{q_-}{100} (c_{max} - c_{min}); c_{max} \right]$, $u(\tilde{D})$ reads:

$$u(\tilde{D})^2 = \left(\frac{\partial \tilde{D}}{\partial c} \right)^2 u(c)^2 + \left(\frac{\partial \tilde{D}}{\partial \alpha} \right)^2 u(\alpha)^2 + \left(\frac{\partial \tilde{D}}{\partial h_-} \right)^2 u(h_-)^2 + \left(\frac{\partial \tilde{D}}{\partial k_-} \right)^2 u(k_-)^2 \quad (63)$$

with:

$$u(c)^2 = \left(\frac{\partial c}{\partial \lambda_1} \right)^2 u(\lambda_1)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial \lambda_2} \right)^2 u(\lambda_2)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial x_0} \right)^2 u(x_0)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial c(x_0)} \right)^2 u(c(x_0))^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial c'(x_0)} \right)^2 u(c'(x_0))^2 + (\delta c)^2 \quad (64)$$

$u(k_-)$, $u(h_-)$, $u(k_+)$ and $u(h_+)$ are obtained by means of Reed least-square fitting method for pairs of coordinates ([30]). Since their expressions are rather cumbersome [30], they are not given here but they depend on the

same variables as h_- and k_- , i.e. A , B and C .

Tables 3 and 4 show that an approximate amount of 2000 points in the fitted area ($q_- = q_+ = 20$ for the width of the fitting intervals) is sufficient to determine h_- , k_- , h_+ , k_+ and their uncertainties.

N	$h_- \left(s^{\frac{1}{2}} . \mu m^{-1} \right)$	$u(h_-) \left(s^{\frac{1}{2}} . \mu m^{-1} \right)$	k_-	$u(k_-)$
300	-16.5665	0.0737749	0.361792	0.00569403
2000	-16.9767	0.0189383	0.332352	0.00146226
4000	-17.0093	0.0126968	0.330016	0.000980421
10000	-17.0272	0.00777959	0.328728	0.000600755

Table 3: Sensitivity of h_- , k_- and their uncertainties to the number of points N_-

N	$h_+ \left(s^{\frac{1}{2}} . \mu m^{-1} \right)$	$u(h_+) \left(s^{\frac{1}{2}} . \mu m^{-1} \right)$	k_+	$u(k_+)$
300	-12.1487	0.0456292	-0.481375	0.0040949
2000	-12.3394	0.012405	-0.465739	0.00111574
4000	-12.3543	0.0084178	-0.464517	0.000757272
10000	-12.3625	0.0051977	-0.463844	0.00046764

Table 4: Sensitivity of h_+ , k_+ and their uncertainties to the number of points N_+

The sensitivity of \tilde{D} uncertainty to its different causes are given by the partial derivatives:

- $\frac{\partial \tilde{D}}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial \lambda_1}$ for changes in λ_1 ,
- ...
- $\frac{\partial \tilde{D}}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial c'(x_0)}$ for changes in $c'(x_0)$,
- $\frac{\partial \tilde{D}}{\partial c}$ for changes in c due to EPMA averaging effect,
- $\frac{\partial \tilde{D}}{\partial \alpha}$ for changes in α , due to α assessment uncertainty
- $\frac{\partial \tilde{D}}{\partial h_-}$ for changes in h_- , the uncertainty of which is given by the weighted least-square method with error in both coordinates,
- $\frac{\partial \tilde{D}}{\partial k_-}$ for changes in k_- .

From (53) it is noticeable that $\frac{\partial \tilde{D}}{\partial c}$ can be obtained in the following way:

$$\frac{\partial \tilde{D}}{\partial c} = \left(\tilde{D} - + \frac{k_- - 1}{2 h_-^2} \right) \frac{dU}{dc} = \left(\tilde{D} - + \frac{k_- - 1}{2 h_-^2} \right) \frac{\sqrt{\pi}}{c_{max} - c_{min}} e^{(2Y-1)^2} \quad (65)$$

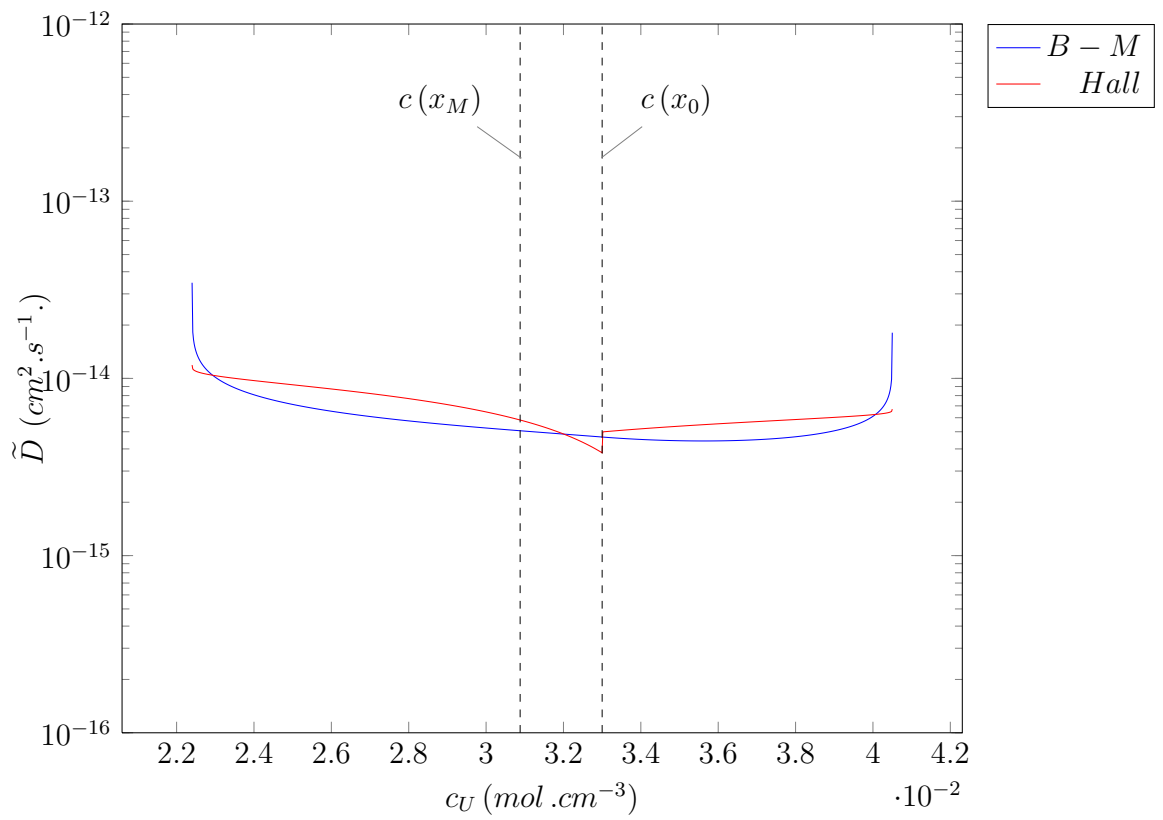


Figure 11: Comparison of Hall and Boltzmann-Matano interdiffusion coefficient (\tilde{D}) as a function of uranium concentration (c_U)

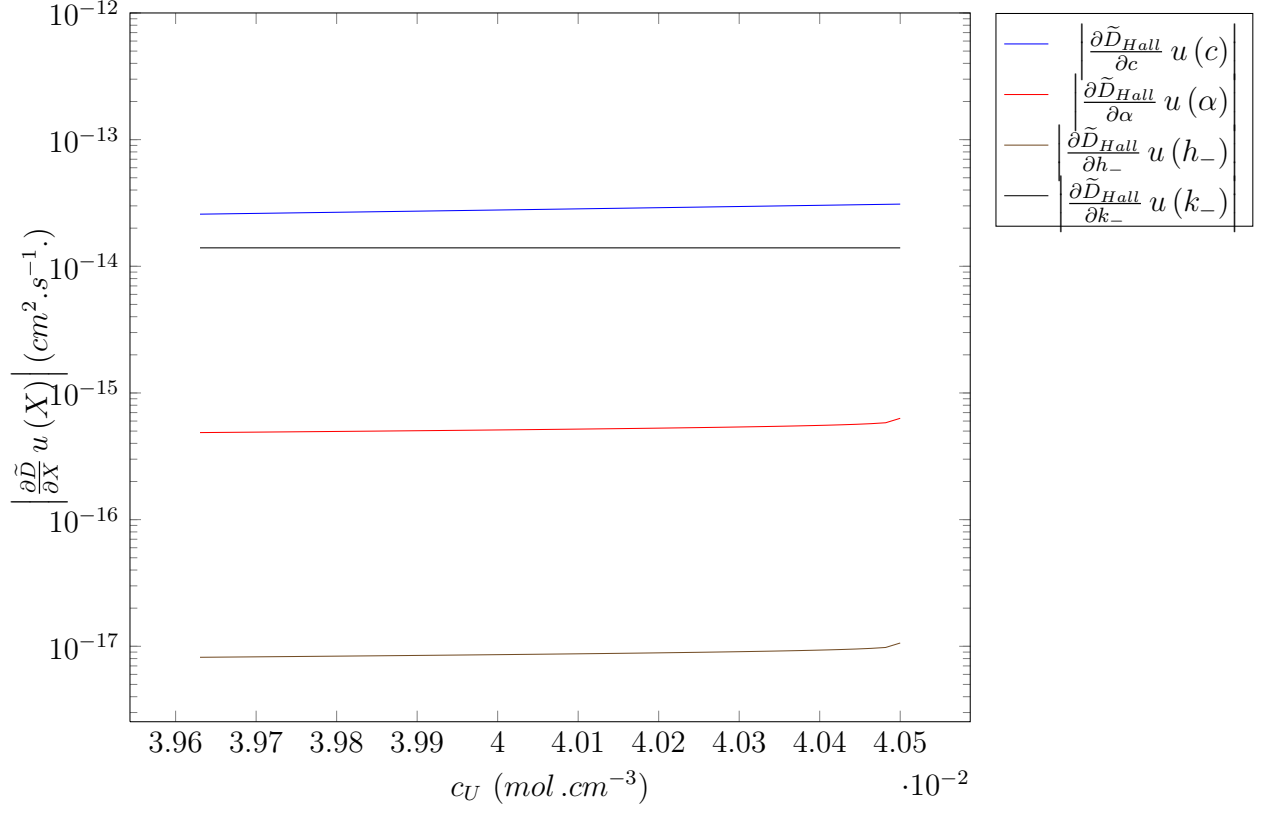


Figure 12: Contribution of c , α , h_- and k_- to Hall \tilde{D}_- coefficient

The analog result also stands for $\frac{\partial \tilde{D}_+}{\partial c}$.
 $\frac{\partial c}{\partial \lambda_1}, \dots, \frac{\partial c}{\partial \lambda_{x_0}}$ are obtained like in the case of Boltzmann-Matano method. For the last three partial derivatives analytical expressions can be used:

$$\frac{\partial \tilde{D}}{\partial \alpha} = 2 \cot g(\alpha) \tilde{D} \quad (66)$$

$$\frac{\partial \tilde{D}}{\partial h} = -\frac{2 \tilde{D}}{h} \quad (67)$$

$$\frac{\partial \tilde{D}}{\partial k} = \frac{\tilde{D}}{k} - \frac{1}{4k h^2} \quad (68)$$

A noticeable property of these first two partial derivatives is that they vary

in the same way as \tilde{D} does, so that their corresponding contribution to $u(\tilde{D})$ is minimum as \tilde{D} reaches its minimum. It does not apply for the last one since $\forall c, \tilde{D}_-(c) \leq \frac{1}{4h_-^2}$ and $\lim_{x \rightarrow -\infty} \tilde{D}_- = \frac{1}{4h_-^2}$ (resp. $\tilde{D}_+(c) \leq \frac{1}{4h_+^2}$ and $\lim_{x \rightarrow +\infty} \tilde{D}_+ = \frac{1}{4h_+^2}$). Figure 12 gives the relative contribution of each cause to Hall estimation of the Hall interdiffusion coefficient versus concentration for the left hand side of the profile.

The main causes of error are the uncertainty upon k_- (resp. k_+) and upon c (due to those of the fitting parameters, this latter is overestimated, since uncertainties on the concentration function 18 parameters cannot all take a bad value at the same time otherwise the curve fitting would not be acceptable).

Although $\tilde{D}(c)$ obtained by Hall method has got rather high incertitude values (close do $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in our example) as c varies, its limits which do not depend on c are more precise. The assessed limits of \tilde{D} obtained on our profile are the following:

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \tilde{D}_- = 8.75 \pm 0.806 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (69)$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \tilde{D}_+ = 1.66 \pm 0.052 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (70)$$

5. Discussion

The three coefficients are very close and in good agreement in the range of $[0.0226; 0.0403] \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$. Below and over these values Hall diffusion coefficient has to be preferred.

The function 18 used in this work in order to fit interdiffusion profiles is very sensitive to the values chosen at the inflexion point $(x_0, c(x_0))$ and $c'(x_0)$. Its asymptots depend both on well known compositions at each end and on the values of the parameters sensitive to function variations at the inflexion points. Thus the parameters adjusted for the fitting function were precise enough to fit the asymptots so that den Broeder (or even Boltzmann-Matano) method could be very close to Hall method. The use of an analytical function for the three cases permitted the use of as many points as needed in function of the part of the curve (equally spaced as a function of x position or of concentration c value).

6. Conclusion

A way of computing uncertainty associated to Boltzmann-Matano, den Broeder and Hall methods has been proposed for assessing volume interdiffusion coefficients changes with composition from Electron Probe Microanalyser measurements on polycrystalline materials. This method has been used by S. Noyau [20] in order to study $UO_2/U_{1-y}Pu_yO_{2-z}$ interdiffusion in the temperature range 1500°C-1700°C. In the particular case of our material $U_{1-y}Pu_yO_{2-z}$ and experimental conditions (1700°C), the three methods have given agreeing results and the uncertainty study has given a concentration range for which the EPMA profile results could be reliably used.

In the central part of the concentration range, both den Broeder and Boltzmann-Matano methods give the same results with an uncertainty close to $8 \cdot 10^{-15} cm^2 \cdot s^{-1}$ while they both fail at the ends of this concentration range where Hall method give better results with an uncertainty close to $8 \cdot 10^{-16} cm^2 \cdot s^{-1}$. For these very small volume interdiffusion coefficients the choice of an acquisition line making a very small angle with the interdiffusion interface has lead to an enhanced precision on the fitted parameters of the concentration smoothing function. An optimized angle has to be chosen since interdiffusion profiles with a small angle with the interface otherwise decrease the precision upon interdiffusion coefficients.

In the central part of the interdiffusion profiles in our case of study values smaller than $10^{-14} cm^2 \cdot s^{-1}$ can hardly be measured. This value is also close to the lower limit of what can be obtained in terms of Hall interdiffusion coefficient on the plateaus of the interdiffusion profiles.

Single crystals could be used as benchmark materials in order to check the validity of the results as well as their precision.

A way of enhancing precision in the interdiffusion coefficient values versus concentration would be to use several interdiffusion couples with intermediate compositions.

The C/C++-language software developed in this work is available on request for whom is interested in.

7. Acknowledgements

Authors express their gratitude to N. Vigier at AREVA-NC for his support in this study as well as experimentalists in DEC/SPUA LEFCA facility chiefly M.A. Martinez and the Head of the Laboratory F. Adenot for his thorough proof readings.

- [1] L. Boltzmann ,L., Zur Integration der Diffusionsgleichung bei variablen Diffusioncoefficienten, Wiedemann's Ann. Phys. 53 (1894) 959–964.
- [2] Matano, Chujiro, On the Relation between the Diffusion-Coefficients and Concentrations of Solid Metals (The Nickel-Copper System), Japanese Journal of Physics 8 (1933) 109.
- [3] F. den Broeder, A general simplification and improvement of the matano-boltzmann method in the determination of the interdiffusion coefficients in binary systems, Scripta Metallurgica 3 (5) (1969) 321–325, ISSN 0036-9748, doi:10.1016/0036-9748(69)90296-8.
- [4] L. D. Hall, An Analytical Method of Calculating Variable Diffusion Coefficients, The Journal of Chemical Physics 21 (1) (1953) 87–89, ISSN 00219606, doi:doi:10.1063/1.1698631.
- [5] J.-F. Cornet, Résolution numérique de l'équation de Fick lorsque le coefficient de diffusion chimique dépend de la concentration. Détermination des coefficients de diffusion chimique à partir de la courbe concentration-pénétration et restitution de cette courbe à partir des premiers, en milieux infinis, Premier Ministre, Commissariat l'énergie atomique ; Rapport CEA R-4369. Division de métallurgie et d'étude des combustibles nucléaires. Centre d'études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, Centre d'études nucléaires, Service de documentation, Saclay, 1972.
- [6] D. Glasserleme, H. Matzke, Dependence upon oxygen potential of the interdiffusion in single crystalline $\text{UO}_2\text{-(U, Pu)O}_2$, Solid State Ionics 12 (1984) 217–225, ISSN 01672738, doi:10.1016/0167-2738(84)90150-4, URL <http://65.54.113.26/Publication/18575030/dependence-upon-oxygen-potential-of-t>
- [7] T. M. Besmann, T. B. Lindemer, Chemical thermodynamic representations of $\langle \text{PuO}_{2-x} \rangle$ and $\langle \text{U}_{1-z}\text{Pu}_z\text{O}_w \rangle$, Journal of Nuclear Materials 130 (0) (1985) 489 – 504, ISSN 0022-3115, doi:10.1016/0022-3115(85)90335-6, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022311585903356>.
- [8] T. Besmann, T. Lindemer, Improvement in the chemical thermodynamic representation of $\langle \text{PuO}_{2-x} \rangle$ and $\langle \text{U}_{1-z}\text{Pu}_z\text{O}_w \rangle$, Journal of Nuclear Materials 137 (3) (1986) 292 – 293,

ISSN 0022-3115, doi:10.1016/0022-3115(86)90232-1, URL
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022311586902321>.

- [9] C. Guéneau, N. Dupin, B. Sundman, C. Martial, J.-C. Dumas, S. Gossé, S. Chatain, F. D. Bruycker, D. Manara, R. J. Konings, Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U-Pu-OC systems, *Journal of Nuclear Materials* 419 (13) (2011) 145 – 167, ISSN 0022-3115, doi:10.1016/j.jnucmat.2011.07.033, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311511007446>.
- [10] J. H. Harding, D. G. Martin, P. E. Potter, R. Commission of the European Communities. Directorate-General for Science, Thermophysical and thermochemical properties of fast reactor materials, Commission of the European Communities, Directorate-General Science, Research and Development, Luxembourg, ISBN 9282608298 9789282608296, 1989.
- [11] S. Kailasam, J. Lacombe, M. Glicksman, Evaluation of the methods for calculating the concentration-dependent diffusivity in binary systems, *Metallurgical and Materials Transactions A* 30 (10) (1999) 2605–2610, ISSN 1073-5623, doi:10.1007/s11661-999-0300-9.
- [12] B. Messerschmidt, B. McIntyre, S. Houde-Walter, R. R. Andre, C. Hsieh, Temperature dependence of silver-sodium interdiffusion in micro-optic glasses, *Optical Materials* 7 (4) (1997) 165–171, ISSN 0925-3467, doi:10.1016/S0925-3467(97)00018-9, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346797000189>.
- [13] Sandrine Mendez, Etude de l'interdiffusion U-Pu appliquée au combustible MOX, Ph.D. thesis, Aix-Marseille 3, 1995.
- [14] A. G. Nikitin, S. V. Spichak, Y. S. Vedula, A. G. Naumovets, Symmetries and modelling functions for diffusion processes, *Journal of physics. D, Applied physics* 42 (5), ISSN 0022-3727.
- [15] R. Hooke, T. A. Jeeves, Direct Search Solution of Numerical and Statistical Problems, *J. ACM* 8 (2) (1961) 212229, ISSN 0004-5411, doi:10.1145/321062.321069, URL <http://doi.acm.org/10.1145/321062.321069>.

- [16] R. B. Marinenko, S. D. Leigh, Uncertainties in Electron Probe Microanalysis, in: European Microbeam Analysis Society 2009, vol. 7, Gdansk, 1–10, 2010.
- [17] F. Sauer, Z. Freise, Diffusion in Binary Mixtures Showing a Volume Change, *Z. Elektrochem.* 66 (1962) 353–363.
- [18] C. Wagner, The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems, *Acta Metallurgica* 17 (2) (1969) 99–107, ISSN 0001-6160, doi:10.1016/0001-6160(69)90131-X.
- [19] H. Matzke, Rutherford backscattering for measuring corrosion layers on glasses for long-term storage of radioactive waste, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 319 (6) (1984) 801–808, ISSN 0937-0633, doi:10.1007/BF01226776, URL <http://www.springerlink.com/content/n7w884w6pq551470/abstract/>.
- [20] S. Noyau, Etude des phénomènes d'autodiffusion et d'interdiffusion du plutonium dans des céramiques de type $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$, Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges, URL <http://www.sudoc.fr/xxxxxxx>, 2012.
- [21] Y. Zhang, M. J. Kramer, D. Banerjee, I. Takeuchi, J. Ping Liu, Transmission electron microscopy study on Co/Fe interdiffusion in SmCo5/Fe and Sm2Co7/Fe/Sm2Co7 thin films, *Journal of Applied Physics* 110 (5) (2011) 053914–053914–4, ISSN 00218979, doi:doi:10.1063/1.3634063.
- [22] F. Guillemot, J. Debuigne, Etude Metallurgique d'Alliages de Titane pour Applications Biomedicales, These de doctorat, Universite de Rennes, Rennes, URL <http://www.sudoc.fr/071052046>, 2000.
- [23] I. Thibon, D. Ansel, T. Gloriant, Interdiffusion in -TiZr binary alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 470 (12) (2009) 127–133, ISSN 0925-8388, doi:10.1016/j.jallcom.2008.02.082, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838808003095>.
- [24] Palcut, Marián, Cation diffusion in LaMnO3 , LaCoO3 and LaFeO3 materials, Ph.D. thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, URL <http://ntnu.diva-portal.org/smash/get/diva2:123258/FULLTEXT01>, 2007.

- [25] M. Dupuy, Diffusion dans le système uranium-plutonium et autodiffusion du plutonium epsilon, impr. L. Jean, Gap, URL <http://www.sudoc.fr/08900082X>, 1968.
- [26] A. Laik, G. Kale, K. Bhanumurthy, Interdiffusion studies between a Mo-based alloy and Ti, Metallurgical and Materials Transactions A 37 (10) (2006) 2919–2926, ISSN 1073-5623, doi:10.1007/s11661-006-0173-0, URL <http://www.springerlink.com/content/wn23367250680j27/abstract/>.
- [27] R. Rettig, S. Steuer, R. Singer, Diffusion of Germanium in Binary and Multicomponent Nickel Alloys, Journal of Phase Equilibria and Diffusion 32 (3) (2011) 198–205, ISSN 1547-7037, doi:10.1007/s11669-011-9853-6, URL <http://www.springerlink.com/content/f65t1k8753512u01/abstract/>.
- [28] L. Feng, L. Huand, H. Chang, Y. Cui, L. Zhou, Interdiffusion behavior of Ti-Mo binary system in β phase, The Chinese Journal of Nonferrous Metals ISSN 1004-0609, doi:CNKI:SUN:ZYXZ.0.2009-10-011.
- [29] R. Anand, C. Sudha, S. Saroja, A. L. E. Terrance, M. Vijayalakshmi, Simulation of carbon diffusion profile in dissimilar weldment of ferritic steels using diffusion coefficients evaluated by den Broeders method, in: METAL2008, Hradec nad Moravic, ISBN 978-80-254-1987-8, 1–10, URL <http://www.metal2011.com/data/metal2008/sbornik/Lists/Papers/173.pdf>, 2008.
- [30] B. C. Reed, Erratum: Linear least-squares fits with errors in both coordinates [Am. J. Phys. 57, 642646 (1989)], American Journal of Physics 58 (2) (1990) 189, ISSN 00029505, doi:10.1119/1.16506.

G

Schémas de décroissance radioactive des isotopes de U, Pu et Am

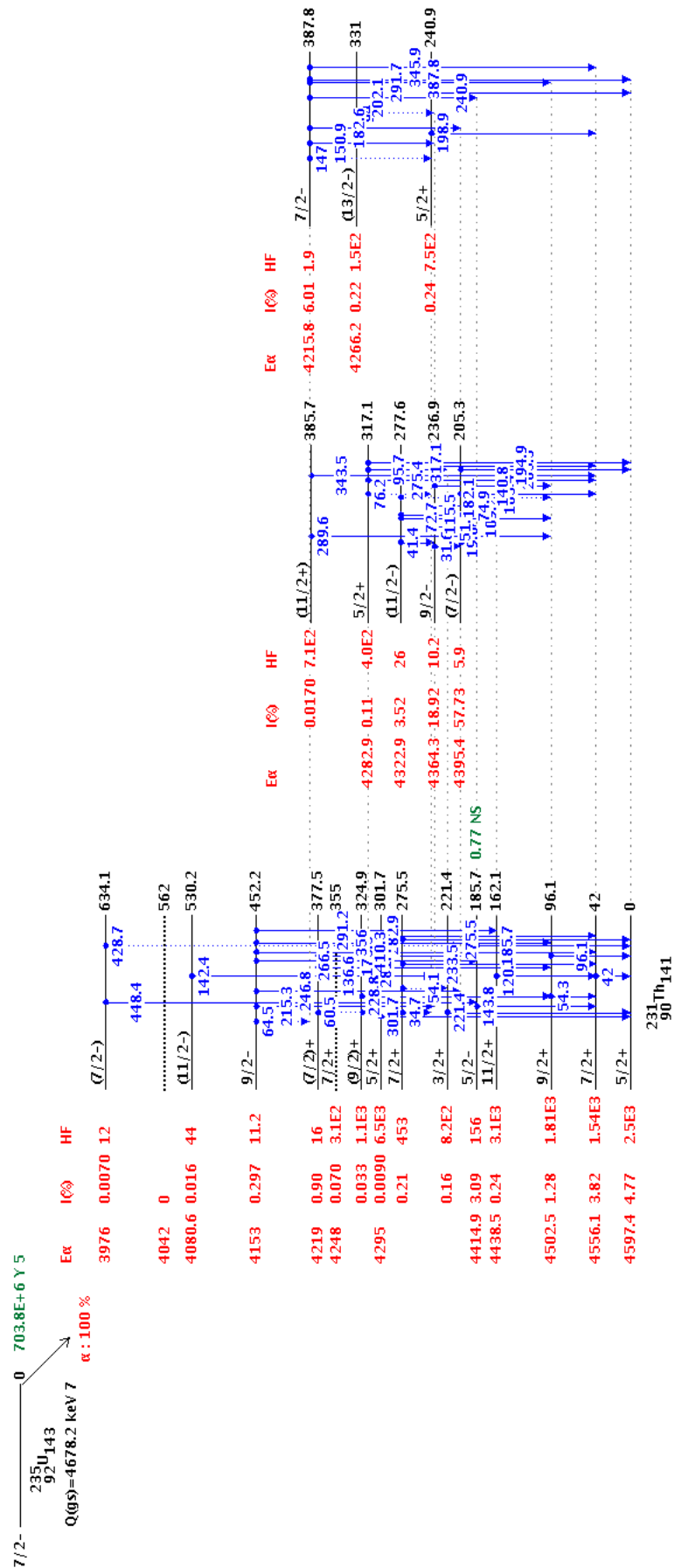


FIGURE G.1 – Décroissance de ^{235}U d'après [ENSDF2006]

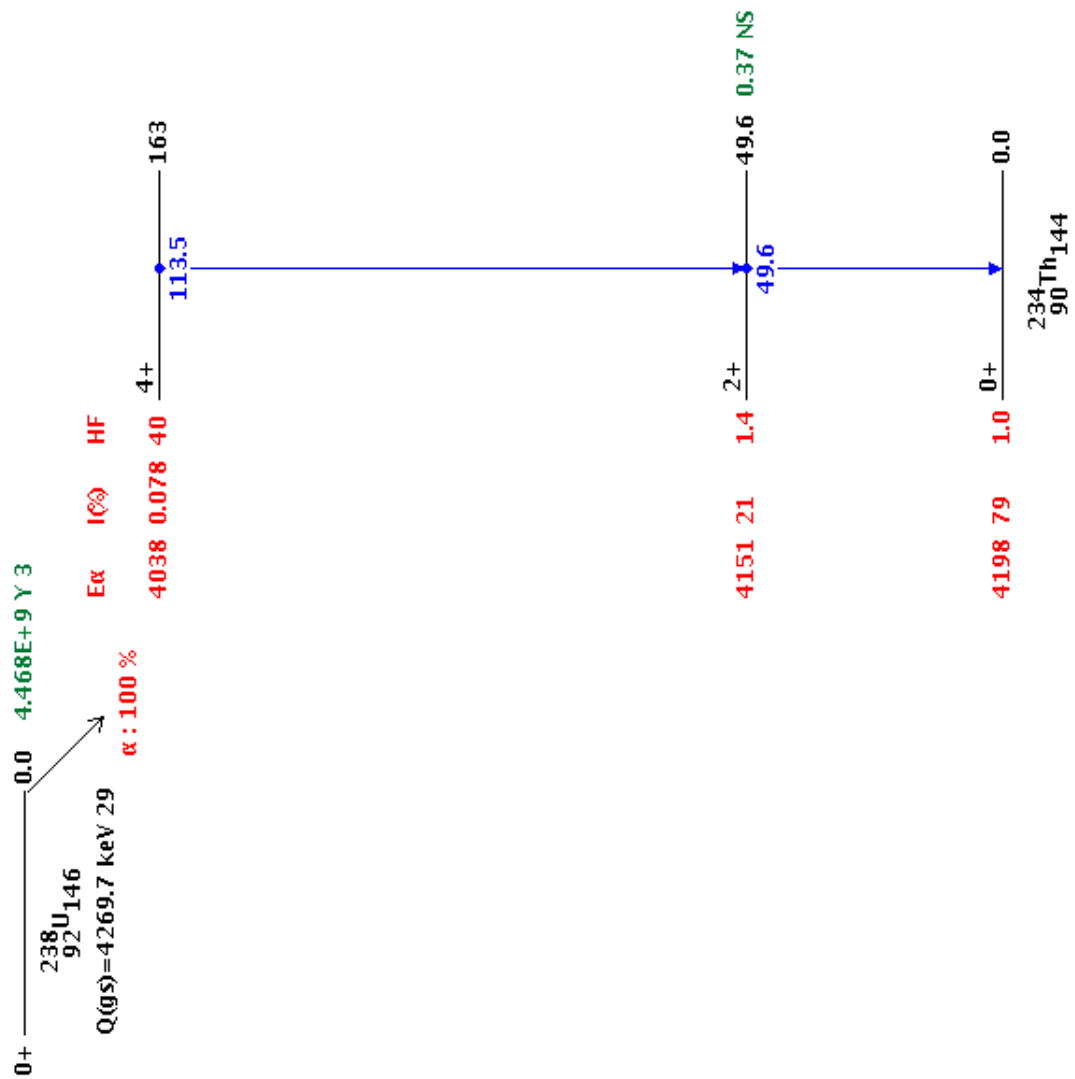
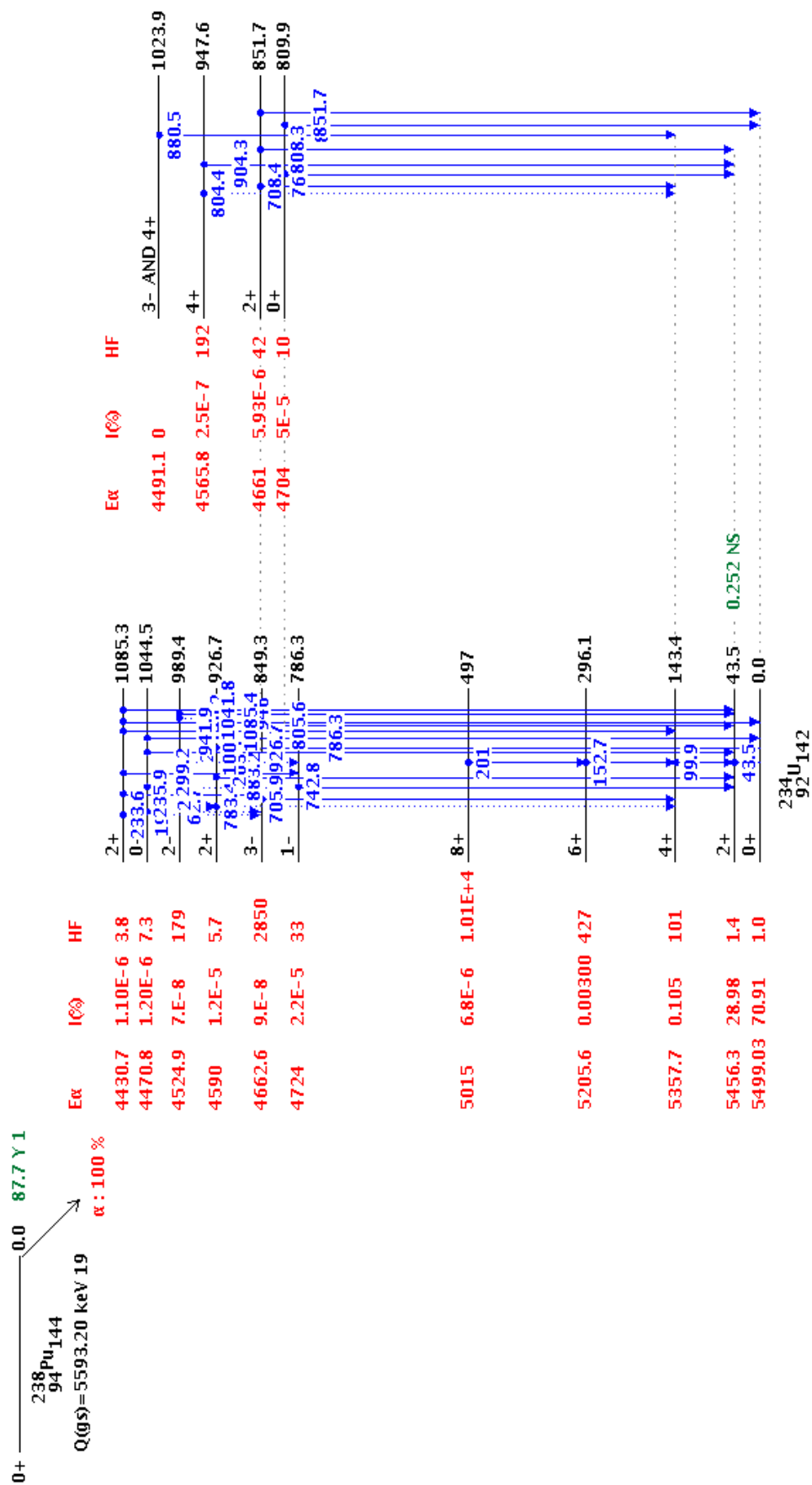


FIGURE G.2 – Décroissance de ^{238}U d'après [ENSDF2006]



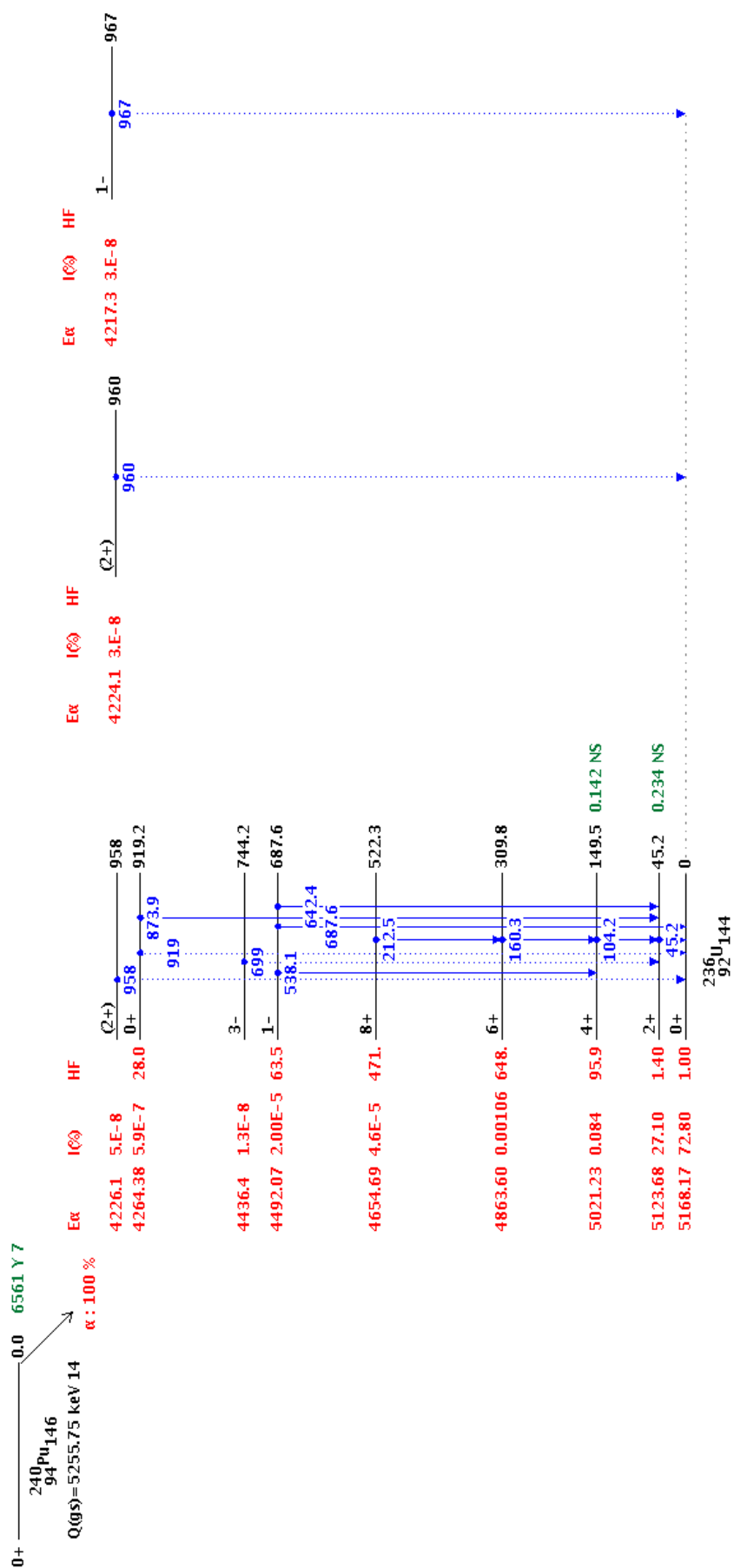


FIGURE G.5 – Décroissance de ^{240}Pu d'après [ENSDF2006]

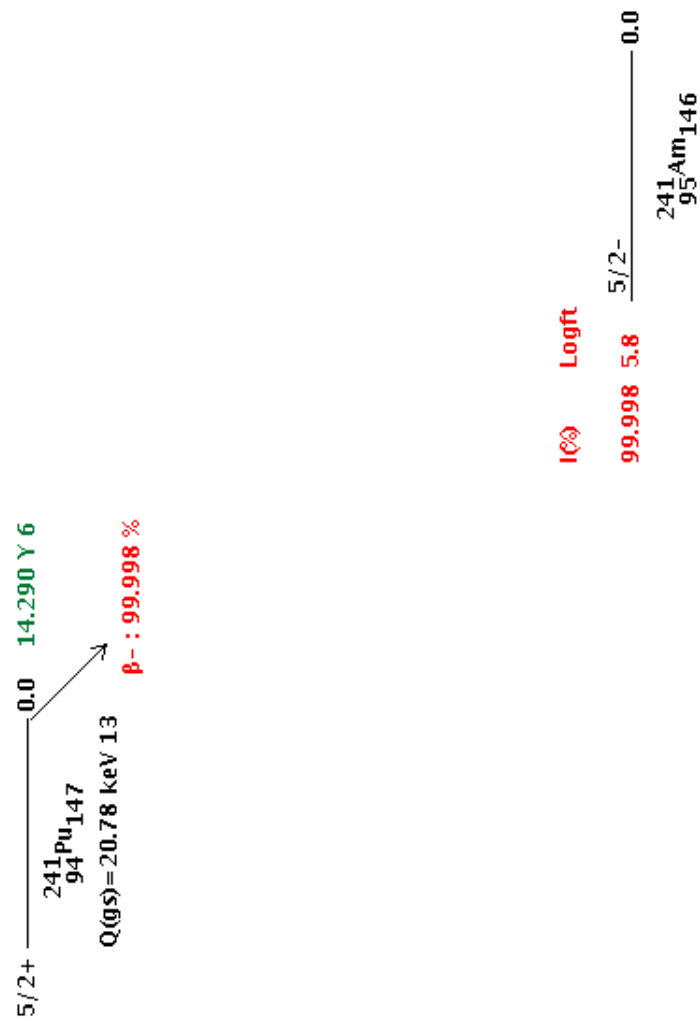


FIGURE G.6 – Décroissance de ^{241}Pu d'après [ENSDF2006]

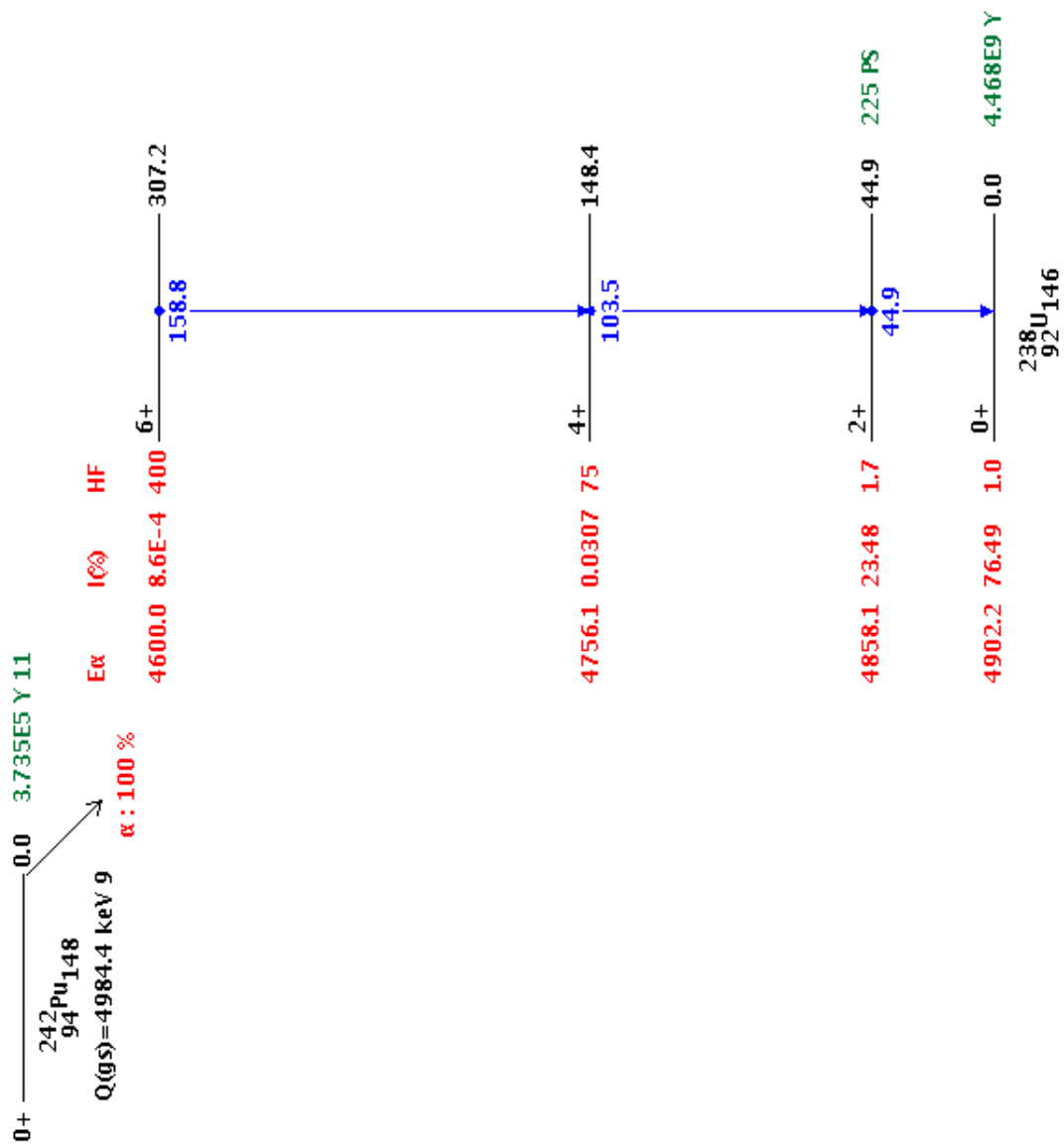


FIGURE G.7 – Décroissance de ^{242}Pu d'après [ENSDF2006]

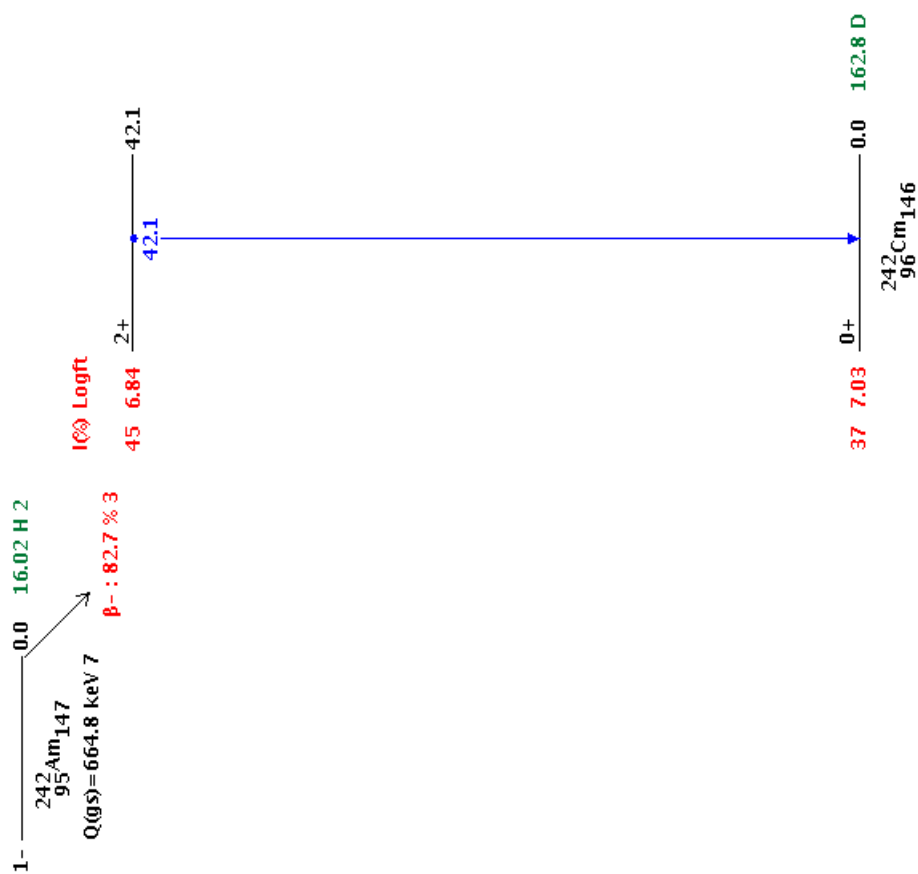


FIGURE G.9 – Décroissance de ^{242}Am d'après [ENSDF2006]

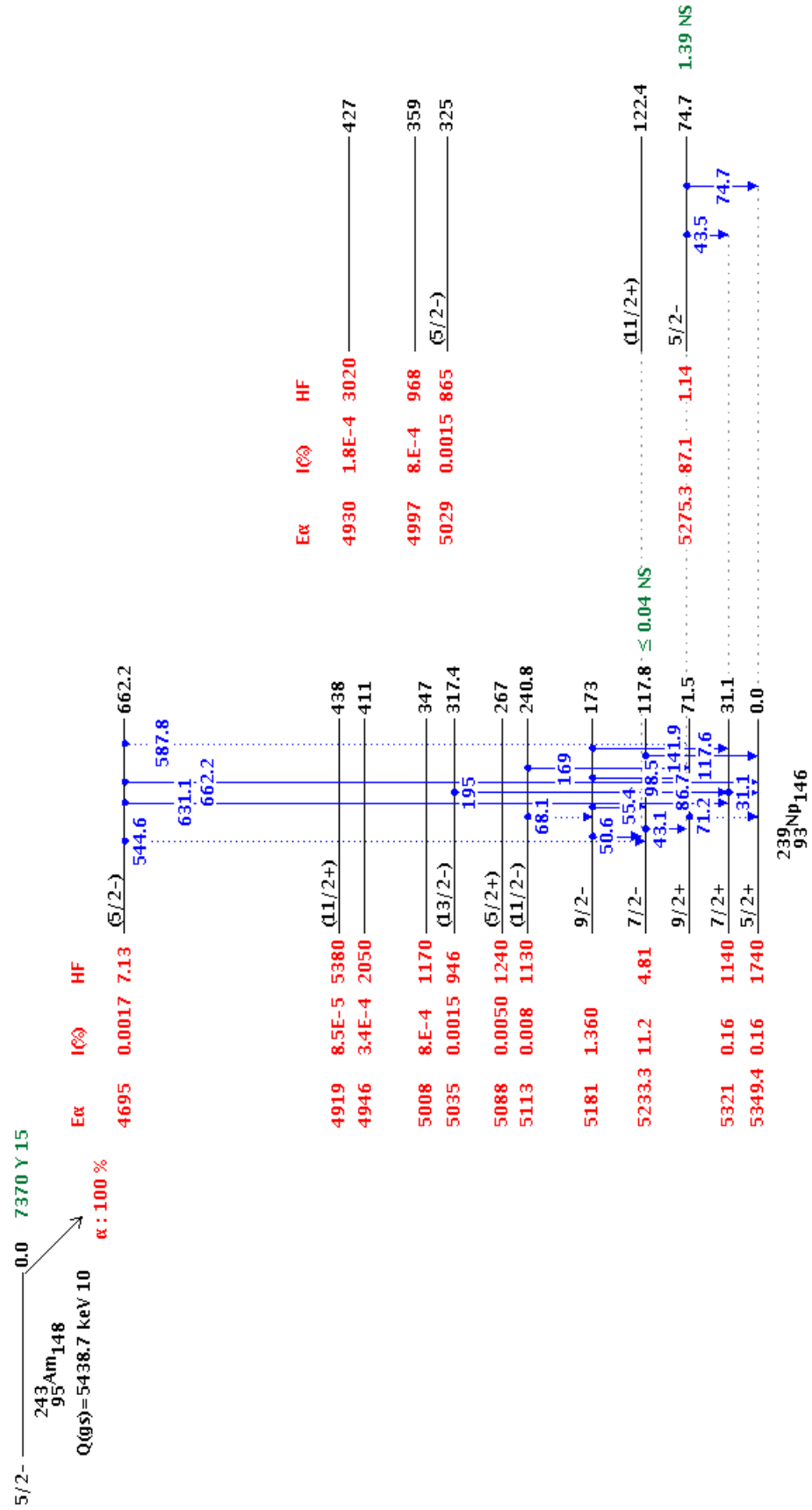


FIGURE G.10 – Décroissance de ^{243}Am d'après [ENSDF2006]

Index

- Adjuvants de frittage, 23, 88, 124
Angle dièdre, 74–76, 112
- Carte de microstructure, 23
Coefficients de diffusion, 43, 45, 46, 50, 101
Comportement élastique, 65, 66
Compression, 7, 9, 18, 82
Conditions algébriques, 63
Conditions aux limites, 63
Conservation de la matière, 70
Constantes élastiques, 46, 49, 99
Contrainte de frittage, 27, 113
Courbure, 1, 2, 7, 17, 27, 60, 62, 63, 73, 76, 77, 79, 81–83, 86, 113, 114, 123
Cous, 17–19, 24, 61, 112
Cycle thermique, 1, 9, 10, 61
- Défauts ponctuels, 2, 14, 45, 53, 61, 124
Diffusion, 1, 18–21, 23, 28, 46, 47, 50, 53, 60–62, 70, 77, 83–85, 89, 90, 95, 101, 102
Diffusion en surface, 18
Diffusion en volume, 12, 18
DNPA, 113–118
- Energie de surface, 7
Evaporation/condensation, 1, 9, 14, 15
- Facettes, 50, 97
Flux, 1, 7, 10, 53, 61–63, 65, 70–72, 88
Formulation faible, 67
Frittage, 7, 63, 76, 83, 86–90, 97, 101, 107, 109–113, 118–120, 123, 124
Frittage différentiel, 27
- Haute température, 9, 49, 52, 99, 111, 214
- Interdiffusion, 2, 13, 28, 46, 47, 53, 87, 89, 90, 101, 102
- Joint de grains, 7, 10–13, 17, 20, 21, 53, 60, 61, 68, 70, 73, 76, 77, 83–85, 87, 101, 123
- Mécanique, 62
Maillage, 73, 76–78, 82, 83, 86
MEB environnemental, 111
- Neumann, 61, 63, 65, 135
Non-rotation, 68
Non-translation, 68
- Oxydes d'actinides, i, 1, 9, 35
- Paramètres d'entrée, 93
Pas de temps, 62, 69, 73, 76, 77, 82, 86, 124
Potentiel chimique, 1, 7, 9, 10, 69, 70, 123
Puissance thermique, 38
- Radioactif, 1, 37, 39–41, 85, 123
Raffinement, 73, 78, 83, 86
Retrait, 18, 85
- Stœchiométrie, 1, 43–46, 61, 97, 101
Stades, 2, 17–21, 24, 25, 49, 60, 107, 113
Symétrie, 1, 9, 49, 50, 52, 66
- Tension de surface, 18, 27, 49, 50, 62, 64, 97
Texture 3D, 118
Thermodynamique linéaire des processus irréversibles, 37
Tomographie, 107
- Unité de structure, 53
- Validation, 2, 83, 105, 107, 112, 113, 151
- XANES, 107

Bibliographie

- [ACS1998] A.C.S. Sabioni, W.B. Ferraz, F. Millot First study of uranium self-diffusion in UO_2 by SIMS Journal of Nuclear Materials 257 (1998) 180-184
- [ADH1983] A.D. Hardy Small angle neutron scattering studies of MgO dispersions in UO_2 at high temperatures Journal of nuclear materials, 119 (1983) 170-179
- [AF1996] Andreas Fabri, PhD Chief Officer, GeometryFactory Editor, The CGAL Project <http://www.cgal.org/projects.html>
- [AM1979] Ashok Mohan , N.C. Soni , V.K. Moorthy Sintering diagrams of UO_2 . Journal of nuclear Materials 79 (1979) 312-322
- [AM2011] Amélie Michel Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles» thèse de l'Université de Caen, 2011
- [AP2005] Pieragnoli A., Dr. Martin P., Dr. Ripert M., Dr. Palancher H., Léchelle, Dr. Hennig C., Dr. Funke H. Experiment title : Xas study of uranium and plutonium local environment in Cr_2O_3 doped $(U_{1-y}, Pu_y)O_2$ (y=0,11 et 0,275) mixed oxide Experiment number : ME939 Beamline : BM 20 Date of experiment : from : 02 March 2005 to : 04 March 2005 Date of report : 31/08/2005 http://ftp.esrf.eu/pub/UserReports/29738_B.pdf
- [ASB2012] A.S. Boyarchenkov, S.I. Potashnikov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin Molecular dynamics simulation of UO_2 nanocrystals surface Materials Science (cond-mat.mtrl-sci) ; Chemical Physics (physics.chem-ph) Journal of Nuclear Materials 421 (2012) pp. 1-8, DOI : 10.1016/j.jnucmat.2011.11.030, arXiv :1103.6010 [cond-mat.mtrl-sci]
- [AT1995] A. Tselikh, W. Thompson, A. Easton, I. Freshwater A geometrical finite element model of the sintering process of advanced ceramics. Computational Materials Science 3 (1995) 457-464
- [BN2005] Britta Nestler "Phase-field models for crystal growth and alloy solidification. In : Mathematical Methods and Models Editor : Alain Miranville, pp. 197-227 ISBN 1-59454-317-8, 2005, Nova Science Publishers, Inc.

- [BTW1964] B.T.M. Willis Structures of UO_2 , UO_{2+x} and U_4O_9 by neutron diffraction Le Journal de Physique, tome 25, mai 1964, p. 431
- [CCT1983] C.C. Taylor A new method for unfolding sphere size distribution Journal of microscopy, vol 132, Pt 1, october 1983, pp 57-66
- [CFL1928] Courant, R. ; Friedrichs, K. ; Lewy, H. "*Über die partiellen Differenzengleichungen der mathematischen Physik*". Mathematische Annalen 100 (1) : 32-74 Bibcode 1928MatAn.100...32C,doi :10.1007/BF01448839
- [CG2008] Guéneau, C., Chatillon, C. and Sundman,B. Thermodynamic modelling of the plutonium-oxygen system Journal of Nuclear Materials, vol. 378 (n° 3).(2008) pp. 257-272. ISSN 0022-3115
- [CG2009] Geuzaine, Christophe and Remacle, Jean-Francois Gmsh : A 3-D finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities International Journal for Numerical Methods in Engineering, vol. 79 (n° 11).(2009) pp. 1309-1331, DOI : 10.1002/nme.2579
- [CLM2010] C. L. Martin, R. K. Bordia The effect of a substrate on the sintering of constrained films Acta Materiala,Volume 57, Issue 2, January 2009, Pages 549-558
- [CRR1990] Carl R. Reid and Robert G. Oakberg A continuum theory for the mechanical response of materials to the thermodynamic stress of sintering. Mechanics of Materials 10 (1990) 203-213
- [CRR1994] C. R. Reid Numerical simulation of free shrinkage using a continuum theory for sintering. Powder Technology 81 (1994) 287-291
- [DB1996] D. Bouvard, R.M. McMeeking Deformation of interparticle Necks by Diffusion-Controlled Creep. Journal of the American Ceramic Society 79, Issue 3 (1996) 666-672
- [DBA1993] D. Bernache-Assollant (coordonnateur) Chimie-physique du frittage Forceram, formation céramique, Hermes, 1993, ISBN : 2-86601-343-3
- [DBA2005] D. Bernache-Assollant, J.-P. Bonnet Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide Techniques de l'ingénieur Référence AF6620, 10 juil. 2005
- [DCS2003] David Cohen-Steiner Proceedings of the nineteenth annual symposium on Computational geometry SCG '03. David Cohen-Steiner and Jean-Marie Morvan Pages 312-321, ACM New York, NY, USA 2003 ISBN :1-58113-663-3 doi 10.1145/777792.777839
- [DFS1989] D.F.Sherman et D.R. Olander Dissolution in and release from non metals. I. Uranium dioxide, Hydrogen Journal of Nuclear Materials 166 (1989) 307-320

-
- [DHP2012] Daniel Humberto Pino-Muñoz Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, spécialité : Mécanique et Ingénierie, High-performance computing of sintering process at particle scale, soutenue le 26 octobre 2012 NNT : 2012 EMSE 0669
- [DL2002] Laux, D.; Cros, B.; Despaux, G.; Baron, D. Ultrasonic study of UO_2 : effects of porosity and grain size on ultrasonic attenuations and velocities Journal of Nuclear Materials, 300 (2002) 192-197
- [DLJ1970] D. Lynn Johnson A general model of the intermediate stage of sintering Journal of the american ceramic society, vol 53, 10, pp 574-577, 1970
- [DST1984] D.S. Tannhauser Clarification of Some Concepts in Chemical Diffusion, or Darken, Kirkendall, and Other Sources of Difficulties and Confusion in Diffusion Journal of Solid State Chemistry 55, 40-49 (1984)
- [DWO1976] Darrell W. Osborne et Howard E. Flotow Half life of ^{242}Pu from precise low temperature heat capacity measurements Physical Review C, vol 14, n° 3, september 1976
- [ENSDF2006] version de la base : Mars 2006 Lawrence Berkeley National Laboratory Isotopes Project : Evaluated Nuclear Structure Data File (ENSDF) <http://ie.lbl.gov/databases/ensdfserve.html> ou <https://www-nds.iaea.org/relnsd/NdsEnsdf/QueryForm.html>
- [EVA2009] E. Vincent-Aublant, J-M. Delaye, L. Van Brutzel Self-diffusion near symmetrical tilt grain boundaries in UO_2 matrix : A molecular dynamics simulation study Journal of Nuclear Materials 392 (2009) 114-120
- [FC2008] F. Cazals and M. Pouget Algorithm 889 : Jet fitting 3 : A Generic C++ Package for Estimating the Differential Properties on Sampled Surfaces via Polynomial Fitting ACM Transactions on Mathematical Software, Vol. 35, Issue No. 3, October 2008, Article 24 newblock doi :10.1145/1391989.1404582 .
- [FP1998] F. Parhami, R. McMeeking A network model for initial stage sintering Mechanics of Materials 27 (1998) 111-124
- [FP1999] F. Parhami, R.M. McMeeking, A.C.F. Cocks, Z. Suo A model for the sintering and coarsening of rows of spherical particles Mechanics of Materials 31 (1999) 43-61
- [FW2011] F. Wakai, K.A. Brakke Mechanics of sintering for coupled grain boundary and surface diffusion Acta materialia 59 (2011) 5379-5387
- [FW2013] F. Wakai, K.A. Brakke Tensor virial equation of evolving surfaces in sintering of aggregates of particles by diffusion Acta materialia 61 (2013) 4103-4112

- [GINB2012] Galy Ingrid Nkou Bouala Etude du frittage de systèmes simplifiés par microscopie électronique à balayage à haute température. Stage de Master I, Chimie Séparative, Matériaux et Procédés (CSMP), Institut de Chimie Séparative de Marcoule, Laboratoire de Microscopies Électronique et Environnementales (LM2E), Laboratoire des Interfaces de Matériaux en évolution (LIME), UMR 5257, encadrants : R. Podor et N. Clavier, 2012.
- [GK1995] G. Karypis et V. Kumar Metis : Unstructured graph partitioning and sparse matrix ordering system Technical report, Department of Computer Science, University of Minnesota, Minneapolis/St. Paul, Mn, 1995
- [GT2001] Grégoire Toury "Maîtrise de microstructures MOX de type céramique-céramique" Thèse soutenue le 12 juillet 2001 par G. Toury, Université de Limoges, n° ordre 28-2001
- [HPL2003] Hans Petter Langtangen, Aslak Tveito Editors Advanced Topics in Computational Partial Differential Equations : Numerical Methods and Diffpack Programming Lecture Notes in Computational Science and Engineering, Springer ISSN 1439-7358, ISBN 3-540-01438-1
- [HR1968] M.H. Rand, T.L. Markin Thermodynamics of Nuclear materials 1967, IAEA, Vienna, 1968, p. 637.
- [IAEA2006] IAEA Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors Final report of a coordinated research project 1999-2005, IAEA-TECDOC-1496 June 2006
- [JB2010] J. Bruchon, D. Pino-Muñoz, F. Valdivieso, S. Drapier, G. Pacquaut. 3D simulation of the matter transport by surface diffusion within a Level-Set context. European Journal of Computational Mechanics. 2010 ; 19 :281-292.
- [JB2011] J. Bruchon, S. Drapier, F. Valdivieso 3D finite element simulation of the matter flow by surface diffusion using a level-set method. International Journal for Numerical Methods in Engineering. 2011 ; 86(7) :845-861.
- [JB2012] J. Bruchon, D. Pino-Muñoz, F. Valdivieso, S. Drapier Element Simulation of Mass Transport During Sintering of a Granular Packing. Part I. Surface and Lattice Diffusions. Journal of the American Ceramic Society 95 (2012) 2398-2405.
- [JB2013] D. Pino-Muñoz, J. Bruchon, S. Drapier, F. Valdivieso A finite element-based level-set method for fluid - elastic solid interaction with surface tension. International Journal for Numerical Methods in Engineering. 2013 ; 93 :919-941.
- [JG1999] Jean Garrigues. Statique des coques élastiques. Ecole Supérieure de Mécanique de Marseille - Centrale Marseille. [http ://jean.garrigues.perso.centrale-marseille.fr/coqhtml/](http://jean.garrigues.perso.centrale-marseille.fr/coqhtml/) (accessible le 09 octobre 2012)

-
- [JH1968] J. Henney, J.W.S. Jones Surface diffusion studies on UO_2 and MgO Journal of materials science 3 (1968) DOI :10.1007/BF00585483
- [JKF2000] J.K. Fink Thermophysical properties of uranium dioxide Journal of Nuclear Materials 279 (2000) 1-18
- [JL1998] J. Léchelle Acquisition de paramètres pour le modèle de frittage Note Technique CEA DEC/SPUA/LPCA 1999
- [JL1999] J. Lechelle, M. Trotabas "A mechanistic approach for the modelling of MOX fuel pellet sintering" in IAEA-TECDOC-1166, "Advanced methods of process/quality control in nuclear reactor fuel manufacture", proceedings of a technical committee held in Lingen, Germany, 18-22 october 1999, pp65-77
- [JL2001] J. Léchelle, R. Boyer, M. Trotabas "A mechanistic approach of the sintering of nuclear fuel ceramics" Materials Chemistry and Physics 67 (2001) 120-132
- [JL2012] Léchelle, J, Noyau S, Aufore L., Arredondo A., Audubert F. Volume interdiffusion coefficient and uncertainty assessment for polycrystalline materials www.diffusion-fundamentals.org : : ISSN 1862-4138, 17 (2012) 2, pp 1-39
- [JP1990] Jean Philibert Diffusion et transport de matière dans les solides monographies de physique, Les   ditions de Physique, 1990, ISBN2-868883-004-8
- [JP1998] J. Pan, H. Le, S. Kucherenko, J. Yeomans A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion Acta Materialia, 46, 1998, 4671-4690
- [JPC1999] J.P. Cotton DNPA : introduction et variations sur le contraste J. Phys. IV France 9 (1999) Pr1-21-Pr1-49
- [JS1978] J. Soullard, J. Leteurtre, J. P. Genthon and M. Cance étude du ralentissement des ions lourds dans une cible diatomique. I-calcul de la distance parcourue et du nombre d'atomes primaires créés Radiat. Eff. 38, 119-123, 1978.
- [JS1995] J. Svoboda, H. Riedel New solutions describing the formation of interparticle necks in solid-state sintering Acta Metallurgica et Materialia 43, 499-506, 1995.
- [JS1997] Joachim Schoeberl NETGEN An advancing front 2D/3D-mesh generator based on abstract rules. Comput Visual Sci 1 : 41-52(1997).
- [JSK1987] J.S. Kirkaldy and D.J. Young Diffusion in the condensed state Institute of Metals, London, ISBN : 0-904357-87-2
- [JV1995] Jacques Villain et Alberto Pimpinelli Physique de la croissance cristalline Collection Al  a Saclay, Eyrolles, 1995

- [KB1992] K.A. Brakke The surface evolver. *Experimental Mathematics* 1 (1992) 141-165.
- [LA2002] Rachid Labdidi Étude de l'influence de la tension de surface sur le retrait au frittage des combustibles nucléaires. Stage DESS Ingénierie Mécanique et Calcul Scientifique - Université de Provence.
- [LG2003] Lionel Gendre La simulation par éléments finis : la discrétisation. <http://www.si.ens-cachan.fr/ressource/r90/r90.xml>.
- [LO1931-1] Lars Onsager. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I.. *Phys. Rev.* 37, Issue 4, 405-426 (1931). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.37.405> DOI :10.1103/PhysRev.37.405
- [LO1931-2] Lars Onsager. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II.. *Phys. Rev.* 38, Issue 12, 2265-2279 (1931). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.38.2265> DOI :10.1103/PhysRev.38.2265
- [LON2009] Luis Rafael OLMOS NAVARRETE Étude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète thèse l'École Doctorale «Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Énergétique, Environnement, Procédés, Production (I-MEP2)» GPM2/SIMAP soutenue publiquement le 24 Février - 2009
- [LQC1994] Long-Qing Chen, W. Yang Computer simulation of the domain dynamics of a quenched system with a large number of non-conserved order parameters : the grain growth kinetics *Physical Review B*, 50, 21 (1994), 15752-15756
- [LRM2006] Lester R. Morss, Norman M. Edelstein and Jean Fuger The chemistry of the actinide and transactinide elements SBN 978-90-481-3146-4, 3rd edition, edited by Lester R. Morss, Norman M. Edelstein and Jean Fuger, Springer, chap 16, 2006
- [LRO2010] L. R. Olmos Navarrete Étude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble, 2010
- [MA2006] Mounia Ajdour *Développement d'un code de calcul pour la simulation du frittage en phase solide*. Thèse de doctorat, École des Mines de Saint-Etienne, 2006. <http://www.sudoc.fr/113729901>
- [MB2005] M. Braginsky, V. Tikare, E. Olevsky Numerical simulation of solid state sintering *Micromechanics of Materials* 42 (2005) 621-636 DOI : 10.1016/j.ijsolstr.2004.06.022
- [MB1975] M. Biscondi Modèles théoriques de la structure des joints de grains. Les modèles de structure des joints de grains et leur utilisation *Phys. Colloques* 36 (1975) C4-57-C4-69 DOI : 10.1051/jphyscol:1975407

-
- [MC2003] Martin R. Castell Wulff shape of microscopic voids in UO_2 crystals Phys. Rev. B 68, 235411 (2003)
- [MF1982] Michel Fortin , R. Glowinski Méthodes de Lagrangien Augmenté : Applications À la Résolution Numérique de Problèmes Aux Limites. Volume 9 de Méthodes mathématiques de l'informatique, Éditeur Dunod, 1982, ISBN 2040154655, 9782040154653.
- [MF2010] M. Fraczkiwicz « Dopage au chrome du dioxyde d'uranium : modifications physiques induites » Matériaux et Génie des procédés, Thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble, 2010
- [MFA1974] M.F. Ashby A first report on sintering diagrams Acta Metallurgica, 1974, 22, pp 275-289
- [MJ1999] M. Jean The non Smooth Contact Dynamics Methods Computer methods in applied mechanics and engineering, 177, 1999, pp 235-257
- [MJF2005] M.J. Fortin, O. Millet, G. de Saxcé Numerical simulation of granular materials by an improved discrete element method International Journal of Numerical Methods in Engineering, 2005, vol. 62, no5, pp. 639-663
- [MHM2008] M.-H. Mathon Caractérisation des textures par diffraction neutronique Collection SFN 9 (2008) 49-64, doi : 10.1051/sfn :2008005
- [MK2009] Masato Kato, Kenji Konashi, Nobuo Nakae Analysis of oxygen potential of $(U_{0.7}Pu_{0.3})O_{2\pm x}$ and $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2\pm x}$ based on point defect chemistry Journal of Nuclear Materials 389 (2009) 164-169
- [MOM1969] M.O. Marlowe High temperature isothermal elastic moduli of UO_2 Journal of Nuclear Materials, Volume 33, Issue 2, November 1969, Pages 242-244, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(69\)90064-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(69)90064-6)
- [MW2007] Marc Wolff Modélisation du frittage à l'échelle granulaire. Rapport de stage M1 SPUA/LMPC Juin-Septembre 2007 - Université de Strasbourg.
- [PC2008] P. Chen and J. Ni Discrete Element Modeling of Micro-Feature Hot Compaction Process Transactions of NAMRI/SME, vol. 36, 2008, pp-57-64
- [PR2001] P. Ruello « Étude du changement de comportement du dioxyde d'uranium au voisinage de 1300K : propriétés électriques, optiques et structurales » thèse en Sciences des Matériaux, Ecole Centrale des Arts et Manufactures «Ecole Centrale Paris», 2001
- [RC1971] R. Collongues La non-stoechiométrie Collection de monographies de chimie, publiée sous la direction de G. Pannetier, Masson, 1971

- [RD2006] L. Roland Duduchava, Dorina Mitrea, and Marius Mitrea Differential operators and boundary value problems on hypersurfaces. Volume 279, Issue 9-10, pages 996-1023, July 2006. DOI : 10.1002/mana.200410407
- [RH1961] R. Hooke et T. Jeeves Direct search solution of numerical and statistical problems Journal of the ACM, vol 8, $n^{\circ}2$, pp212-229, 1961
- [RLC1958] R.L. Coble Initial sintering of alumina and Haematite Journal American Ceramics Society vol 41, 2, pp55-62, 1958
- [RT2013] R. Thomas MOX dopé chrome : optimisation du dopage et de l'atmosphère de frittage Thèse de doctorat en Physique et chimie de la matière condensée Soutenue le 17-07-2013 à Bordeaux 1, dans le cadre de l'École doctorale de Sciences chimiques, en partenariat avec l'Institut de chimie de la matière condensée
Cr₂O₃-doped MOX fuel : doping and sintering atmosphere optimization
http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:45089397
- [SB2002] S. Bordère Original Monte Carlo Methodology Devoted to the Study of Sintering Processes. J. Am. Ceram. Soc., 85 [7] 1845-1852 (2002) DOI : 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00363.x
- [SB2005] S. Bordère , D. Gendron , J.M. Heintz, D. Bernard Monte Carlo Prediction of Non-Newtonian Viscous Sintering : Experimental Validation for the Two-Glass-Cylinder System. J. Am. Ceram. Soc., 88 [8] (1979) 2071-2078 (2005) DOI : 10.1111/j.1151-2916.2005.00413.x
- [SIP2011] S.I. Potashnikova, A.S. Boyarchenkova, K.A. Nekrasova, A.Ya. Kupryazhkina High-precision molecular dynamics simulation of UO_2 - PuO_2 : pair potentials comparison in UO_2 Journal of Nuclear Materials, Volume 419, Issues 1-3, December 2011, Pages 217-225
- [SJK2005] Suk-Joong L. Kang Sintering : Densification, Grain Growth and Microstructure Elsevier 2005 ISBN : 978-0-7506-6385-4
- [SM1995] S. Mendez, S. Pillon, D. Warin and R. Lorenzelli Diffusion Cationique et Croissance Cristalline à l'Interface UO_2 - PuO_2 J. Phys. IV 05 (1995) C3-297-C3-303 DOI : 10.1051/jp4:1995330
- [SM1995-2] S. Mendez Etude de l'interdiffusion U-Pu appliquée au combustible MOX thèse de l'Université Aix-Marseille III, Science des matériaux, 1995
- [SM2013] A sub-granular scale model for solid state free sintering : result on the evolution of two grains, J. Léchelle, S. Martin, R. Boyer, K. Saikouk, en cours de reviewing au Journal of Chemical Technology and Metallurgy

-
- [SN2012] S. Noyau "Étude des phénomènes d'autodiffusion et d'interdiffusion du plutonium dans des céramiques de type $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ Sébastien Noyau, thèse de l'Université de Limoges, soutenue le 3 juillet 2012. n° : 020-2012 en diffusion restreinte jusqu'en 2017
- [SRP2009] S.R. Pillpot, Susan B. Sinnott, Hans Seifert, James S. Tulenko The Development of Models to Optimize Selection of Nuclear Fuels through Atomic-Level Simulation rapport DOE/ID/14649
- [SY1966] S. Yajima, H. Furuya, T. Hirai Lattice and grain-boundary diffusion of uranium in UO_2 Journal of Nuclear Materials Volume 20, Issue 2, August 1966, Pages 162-170 DOI :10.1016/0022-3115(66)90004-3
- [SYZ1983] S. Y. Zhou and D. R. Olander Tracer surface diffusion on UO_2 rapport Lawrence Berkeley Laboratory LBL-16282, 1983
- [TA2007] T. Akbas, D. Deroubaix, A. Dastour, A. Kochetkov, V. Onufriev, C. Pichat, M. Tombakoglu, R. Yoshioka Nuclear Fuel Cycle Simulation System (VISTA) IAEA-TECDOC-1535, February 2007
- [TBE1985] Theodore M. Besmann and Terrence B. Lindemer Chemical thermodynamic representation of $< PuO_{2-x} >$ and $< U_{1-z}Pu_zO_w >$. Journal of Nuclear Materials, Volume 130, February 1985, Pages 489-504 [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90335-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(85)90335-6).
- [TI1981] Inoue T., Matzke HJ. Temperature dependence of Hertzian indentation fracture surface energy of ThO_2 J. Am. Ceram. Soc. 64, 355-359 (1981)
- [TLI1985] Terrence B. Lindemer and Theodore M. Besmann Chemical thermodynamic representation of $< UO_{2\pm x} >$. Journal of Nuclear Materials, Volume 130, February 1985, Pages 473-488 [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90334-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(85)90334-4).
- [TS2003] Tatiana Surazhsky IEEE International Conference on Robotics and Automation, 2003. Proceedings. ICRA '03. Surazhsky, T.; Magid, E.; Soldea, O.; Elber, G.; Rivlin, E. . Page(s) : 1021 - 1026 vol.1.
- [VT2003] Veena Tikare , Michael Braginsky, Eugene A. Olevsky Numerical Simulation of Solid-State Sintering : I, Sintering of Three Particles. Article first published online : 20 DEC 2004, DOI : 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03276.x, Journal of the American Ceramic Society, Volume 86, Issue 1, pages 49-53, January 2003.
- [WC1980] W.S. Coblenz, J.M. Dynys, R.M. Cannon, R.L. Coble Initial stage solid state sintering models. A critical analysis and assessment in Proceedings of the Fifth International Conference on sintering and related phenomena, 1980, 141.
- [WD1986] W. Dörr, S. Hellmann, G. Mages Study of the formation of UO_2 - PuO_2 solid solution by means of UO_2 - CeO_2 simulate Journal of Nuclear Materials, Volume 140, Issue 1,

August 1986, Pages 7-10 [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(86\)90190-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(86)90190-X)

- [WM1957] W.W. Mullins Theory of thermal grooving J. Applied Physics, 28 (1957), 333-339
- [WZ1995] W. Zhang, J.H. Schneibel The sintering of two particles by surface and grain boundary diffusion—a two-dimensional numerical study Acta metall. mater. Vol. 43, No.12, pp.4377-4386, 1995 doi :10.1016/0956-7151(95)00115-C
- [WZ1998] W. Zhang, I. Gladwell Sintering of two particles by surface and grain boundary diffusion - a three-dimensional model and a numerical study Computational Materials Science, 12 (1998), 84-104
- [YCC2004] Y.C. Chen, Y.G. Zhang, C.Q. Chen General theory of interdiffusion growth in diffusion couples Materials Science and Engineering A368(2004) 1-9
- [ZAK1993] Kozlov Zh. A. ; Padureanu I. ; Rapeanu S. ; Rotarescu G. ; Semenov V. A. ; Tybulewicz A. (Traducteur); Distribution functions of the vibrational frequencies of atoms in ThO_2 and UO_2 Physics of the solid state 1993, vol. 35, no7, pp. 991-994, ISSN 1063-7834

ÉDITÉ PAR
LA DIRECTION DES SYSTÈMES
D'INFORMATION

CEA / SACLAY 91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX FRANCE